

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

par

Monsieur Jacques BOURGOIN

pour obtenir

le grade de Docteur es Sciences

Sujet de la Thèse : Etude du Comportement des Paires Lacune-Interstitiel
dans les Semiconducteurs.

soutenue le

18 JUIN 1970

devant la Commission d'Examen

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550217_0020

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

Monsieur Jacques BOURGOIN

pour obtenir

le grade de Docteur es Sciences

Sujet de la Thèse : Etude du Comportement des Paires Lacune-Interstitial
dans les Semiconducteurs.

soutenue le

devant la Commission d'Examen

Président

Examineurs



Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Y. Rocard qui m'a permis d'effectuer ce travail au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, ainsi que Monsieur le Professeur P. Aigrain qui a bien voulu m'accueillir dans le Groupe de Physique des Solides.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P. Baruch qui m'a intéressé à ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades du groupe, en particulier à J. Zizine et F. Mollot, ainsi qu'aux techniciens, sans l'aide desquels ce travail n'aurait pas été possible.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
Chapitre I - PRODUCTION DES DEFAUTS PRIMAIRES.	7
1) Calcul des déplacements atomiques dûs à des électrons énergétiques.	7
2) Comparaison avec l'expérience.	10
Chapitre II - NATURE ET MECANISME DE FORMATION DES DEFAUTS PRIMAIRES.	12
1) Calcul de l'énergie de formation d'une lacune et d'un interstitiel.	12
2) Mesures thermodynamiques.	15
3) Nature des défauts primaires dans le germanium de type n.	16
4) Nature des défauts primaires dans l'antimoniure d'indium de type n.	21
Chapitre III - MECANISME DE GUERISON DE LA PAIRE LACUNE-INTERSTITIEL.	24
1) Mécanisme de guérison de la paire dans le germanium.	24
A. Germanium de type n peu dopé.	24
B. Germanium de type n très dopé.	30
C. L'élément mobile dans les étapes de guérison.	31
D. Germanium de type p.	35
2) Mécanisme de guérison de la paire dans le silicium.	35
3) Mécanisme de guérison de la paire dans l'antimoniure d'indium de type n.	38
Chapitre IV - ETAT DE LA PAIRE LACUNE-INTERSTITIEL A L'EQUILIBRE ET FORMATION DES DEFAUTS SECONDAIRES.	39
1) Le défaut primaire.	39
A. Structure électronique de la lacune et de l'interstitiel.	39
B. Distance entre un interstitiel et "sa" lacune.	41

2)	Formation des défauts secondaires.	42
A.	Formation des défauts secondaires dans le germanium.	43
B.	Formation des défauts secondaires dans le silicium.	44
CONCLUSION.		45
Annexe 1	Dispositif expérimental.	46
Annexe 2	Détermination de l'énergie de liaison interstitiel-atome d'impureté dans la guérison à 65°K.	52
Annexe 3	Calcul du processus d'excitation électronique gouvernant la guérison de l'étape à 65°K.	53
REFERENCES.		56

INTRODUCTION

Les problèmes importants dans l'étude des dommages de radiation peuvent être classés en trois catégories :

- 1) mécanisme de production des défauts ;
- 2) nature et mobilité des défauts produits ;
- 3) effet de ces défauts sur les propriétés du cristal.

Il est en fait impossible de séparer ces trois problèmes puisque, par exemple, la nature des défauts dépend de leur mécanisme de production et que seule l'étude de l'effet des défauts sur les propriétés du cristal donne un moyen expérimental de connaître leur mécanisme de production, leur nature et leur mobilité.

Dans les semiconducteurs, et en particulier dans le silicium, les techniques expérimentales (photoconductivité, absorption infrarouge, résonance paramagnétique électronique) sont assez puissantes et l'on a pu identifier un grand nombre de défauts. Ces défauts sont presque tous des "défauts secondaires", c'est-à-dire des associations de "défauts primaires", lacunes et interstitiels, soit entre eux (dilacune, par exemple), soit avec des impuretés contenues dans le cristal (carbone, oxygène, impuretés acceptrices, etc...), et il est très souvent impossible de conclure quant à leur mécanisme de formation et à leur mobilité.

Une étude du comportement du défaut primaire, la paire lacune-interstitiel, est donc importante pour préciser ces deux points ; elle doit aussi permettre de mesurer les énergies de formation et de migration de la lacune et de l'interstitiel.

Nous avons donc entrepris de compléter l'étude des défauts primaires qui sont présents dans le germanium de type n irradié à très basse température, avec des électrons dont l'énergie est de l'ordre de 1 MeV.

Après avoir rappelé que les taux de création théoriques des défauts primaires sont comparables aux taux de création expérimentaux (chapitre I) et que les énergies libérées dans la guérison de ces défauts correspondent à l'annihilation de paires lacune-interstitiel (chapitre II), nous déterminons leur nature (chapitre II) et nous décrivons leur comportement dans la guérison (chapitre III) tels que nous les avons déduits d'études expérimentales des différentes étapes de

guérison par des mesures électriques qui comprennent :

- l'étude de l'influence de la nature, de la concentration des impuretés donatrices et de la compensation sur la guérison de l'étape à 65°K ;
- l'étude de l'influence de la concentration des impuretés donatrices, de la compensation et de la concentration des "défauts permanents" sur la formation de l'étape à 35°K ;
- l'étude de l'influence d'impuretés telles que le cuivre et le lithium sur la formation et la guérison des étapes à 35, 65 et 90°K ;
- l'étude de la cinétique de guérison de l'étape à 35°K.

Nous avons pu en tirer des conclusions sur le comportement du défaut primaire dans le germanium de type p et les étendre à un semiconducteur composé : l'antimoniure d'indium (en utilisant des résultats déjà publiés, que nous avons complétés par une étude de cinétique de guérison), et peut-être même au silicium.

Enfin, dans le dernier chapitre, après avoir précisé l'état du défaut primaire à l'équilibre, nous avons essayé de dégager quelques idées générales sur le mécanisme de formation des défauts secondaires à partir des défauts primaires.

CHAPITRE I

PRODUCTION DES DEFAUTS PRIMAIRES

I - CALCUL DES DEPLACEMENTS ATOMIQUES DUS A DES ELECTRONS ENERGETIQUES.

J.H. Cahn⁽¹⁾ a montré que la meilleure méthode pour estimer le dommage primaire dû aux électrons énergétiques consiste à utiliser le modèle simple des déplacements atomiques de Seitz et Koehler⁽²⁾.

La production de paires lacune-interstitiel par des électrons énergétiques est un processus à deux étapes dans lequel l'électron déplace d'abord un atome "primaire", lequel peut avoir suffisamment d'énergie pour produire à son tour des déplacements "secondaires". L'électron, dont l'énergie E (en unités de mc^2 : $E = \epsilon mc^2$) est suffisamment faible pour que la collision avec le noyau soit coulombienne, produit d'abord un atome d'énergie cinétique $T = T_m \sin^2 \theta$ ($T_m = 560,8 E(E + 2)/A$, énergie maximum de recul en eV ; A : poids atomique de l'atome, θ : angle définissant, dans le système du centre de masse, la direction de l'atome éjecté avec la direction de l'électron incident). Seitz⁽²⁾ a déduit de l'expression de Mott-McKinley-Feshbach⁽³⁾ de la section de capture pour la diffusion d'un électron relativiste (précise à mieux que 1 % pour $Z < 40$ d'après Curr⁽⁴⁾) la section de capture pour qu'un atome "primaire" acquière une énergie comprise entre T et $T + dT$:

$$d\sigma = \pi r_o^2 Z^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \left[1 - \beta^2 \frac{T}{T_m} + \pi \alpha \beta \left\{ \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} - \frac{T}{T_m} \right\} \right] T_m \frac{dT}{T^2}$$

($r_o = e^2/mc^2$: rayon classique de l'électron ; Z : numéro atomique ; β : rapport de la vitesse de l'électron à la vitesse de la lumière ; $\alpha = Z/137$).

Pour estimer le nombre moyen de déplacements secondaires dûs à un atome "primaire" (incluant l'atome "primaire" lui-même), il faut considérer le seuil de déplacement atomique : T_d . D'après A.E. Fein⁽⁵⁾, le nombre des déplacements est peu sensible à la forme de la fonction de distribution des seuils de dépla-

cement, et on peut supposer un seuil raide situé à l'énergie moyenne de seuil, tel que pour $T < T_d$ il n'y ait pas de déplacement atomique, et pour $T > T_d$ la probabilité de déplacement soit égale à 1. Pour un tel seuil, le nombre des déplacements est⁽⁶⁾ $g(T) = 1$ lorsque $T_d < T < 2T_d$ et $g(T) = T/2T_d$ lorsque $T > 2T_d$. Dans ce modèle, le nombre moyen de déplacements $\bar{v}(E)$, résultant d'une collision coulombienne avec un électron, est donné par :

$$\bar{v}(E) \cdot \sigma(E) = \int_{T_d}^{T_m(E)} g(T) \frac{d\sigma}{dT} dT$$

L'intégration donne :

$$\bar{v}(E) \cdot \sigma(E) = 2y - 1 - \beta(\beta + \pi\alpha) L 2y - 2\pi\alpha\beta \left(1 - (2y)^{1/2} \right) \pi r_o^2 z^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta^4}$$

pour $\frac{1}{2} < y < 1$

$$\bar{v}(E) \cdot \sigma(E) = y \left[1 + Ly - \beta(\beta + \pi\alpha) \left(1 - \frac{0,3069}{y} \right) + 2\pi\alpha\beta \left(\frac{1 - 0,5858}{y^{1/2}} \right) \right] \pi r_o^2 z^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta^4}$$

pour $y > 1$

$$\text{où : } y = T_m/2T_d = 280,4 E(E + 2)/A T_d$$

$$\text{et : } \beta^2 = E(E + 2)/(E + 1)^2$$

Ayant déterminé le nombre moyen de déplacements $\bar{v}(E)$ dû à un électron d'énergie donnée, on peut alors calculer le nombre total de déplacements $N(E_o)$ dûs à un électron d'énergie initiale E_o . Un tel électron perd son énergie principalement par ionisation et :

$$N(E_o) = \int_{E_d}^{E_o} \frac{D \bar{v}(E) \sigma(E)}{(-dE/dR)} dE$$

(D : densité atomique ; E_d : énergie correspondant à l'énergie transmise T_d)

La fonction perte d'énergie $-dE/dR$ est déduite de formules empiriques ; pour le

germanium et le silicium⁽⁷⁾ :

$$-\frac{dE}{dR} = \frac{(0,518 \text{ e})^{0,0954} L E - 0,3291}{0,2931 - 0,04010 L E} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \quad \text{lorsque } E < 4,984$$

$$-\frac{dE}{dR} = 3,694 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \quad \text{lorsque } E > 4,984$$

où R est donné par la figure 1.

$$N(E_o) = \frac{N_A}{A} \int_{E_d}^{E_o} \frac{\bar{v}(E) \sigma(E)}{(-dE/dR)} dE$$

(N_A : nombre d'Avogadro)

Les calculs ont été faits en supposant deux seuils de déplacement : 15 et 30 eV ; les résultats sont représentés sur la figure 2.

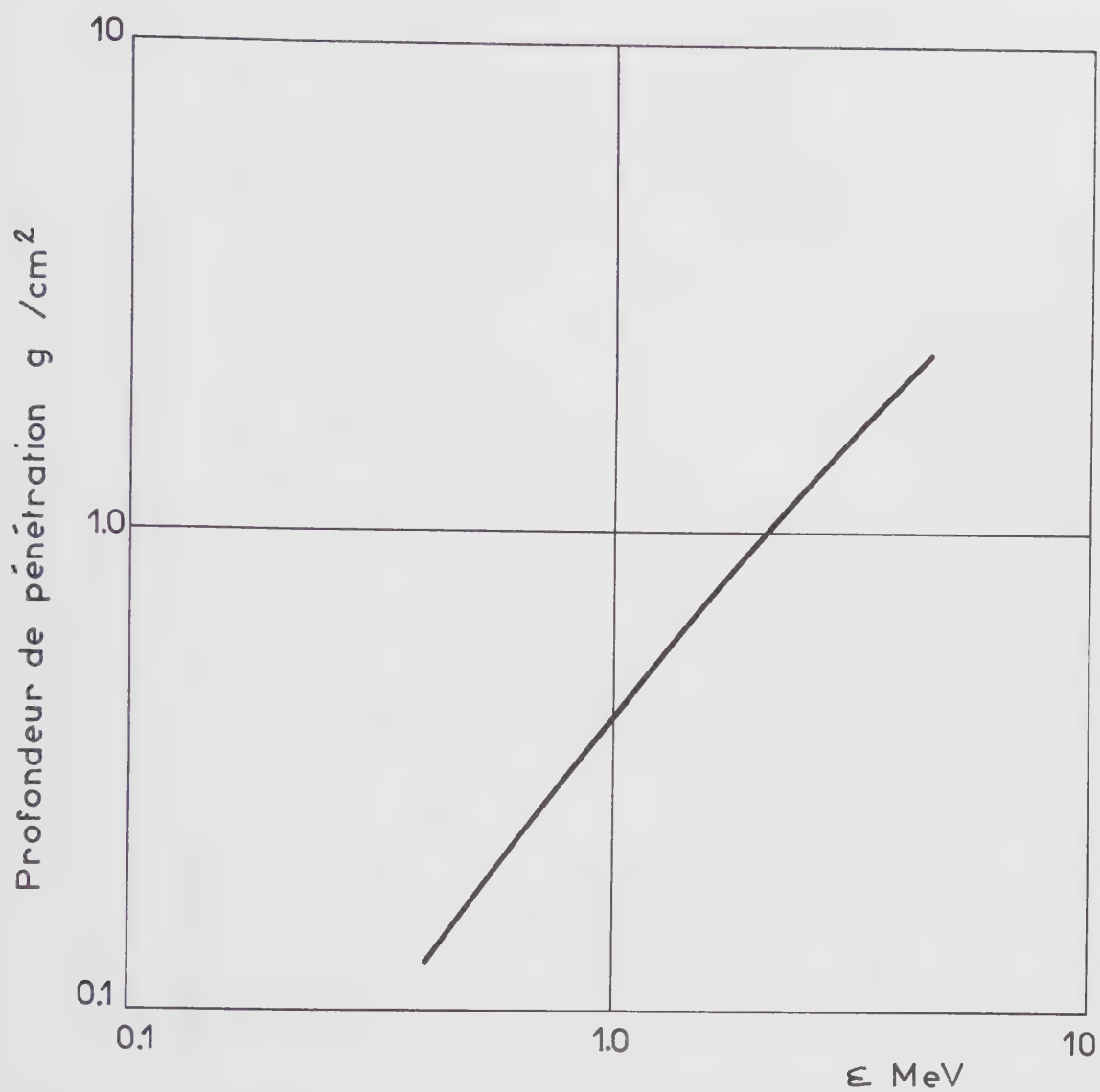
Pour les échantillons usuels dont l'épaisseur varie de 0,5 à 1 mm, on doit en tenir compte dans le calcul :

$$N(E_o) = \int_0^{x_o} D \bar{v} \sigma dx = \int_0^x D \bar{v} \sigma dx + \int_x^{x_o} D \bar{v} \sigma dx$$

où x_o est la profondeur de pénétration correspondant à E_o :

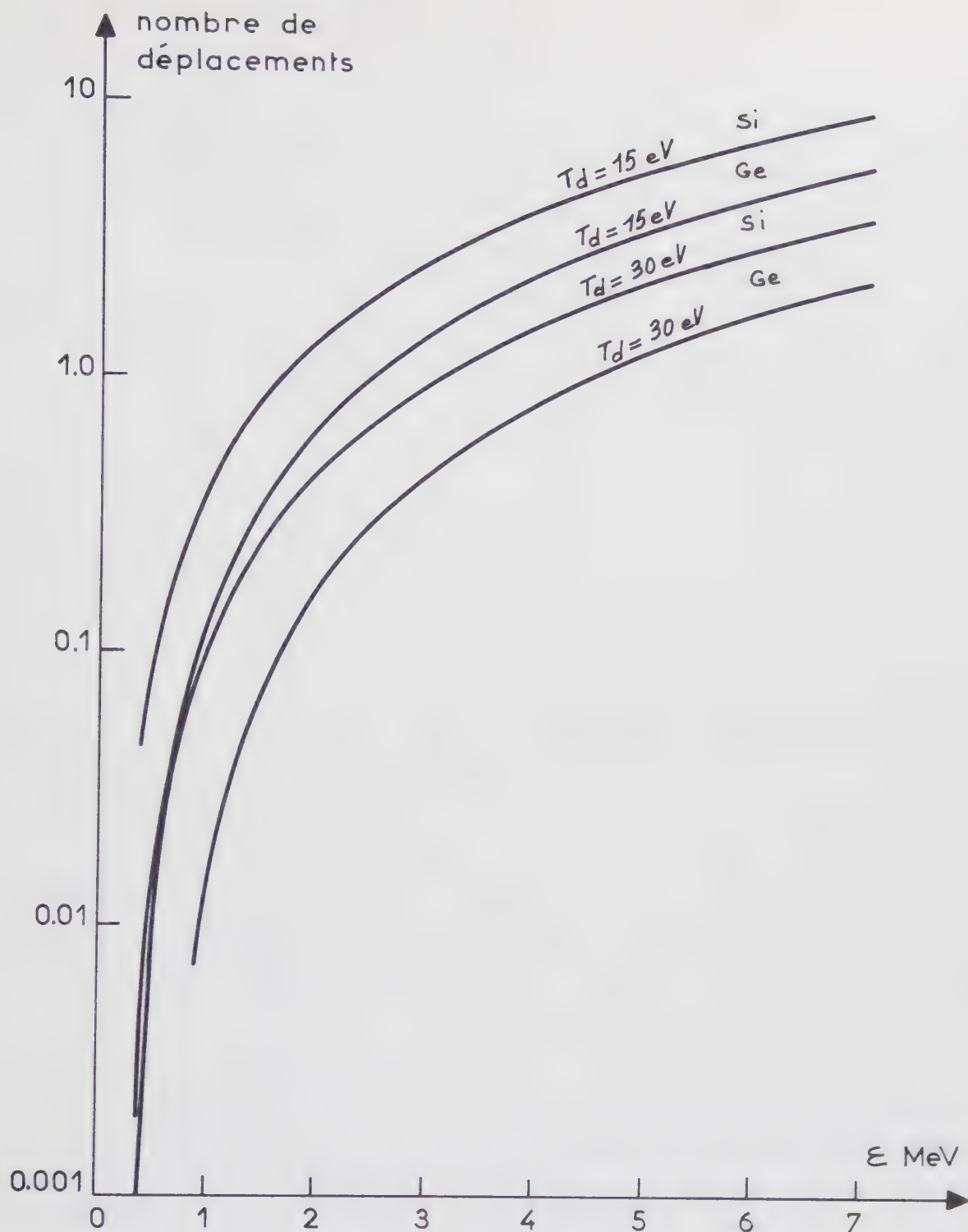
$$N(E_o) = \int_{E_d}^E \frac{D \bar{v} \sigma}{(-dE/dx)} dE + \int_E^{E_o} \frac{D \bar{v} \sigma}{(-dE/dx)} dE$$

Le nombre de déplacements créés par l'électron d'énergie E_o qui a été réduite à E par passage dans le solide est : $\Delta N = N(E_o) - N(E)$. Le tableau suivant donne quelques exemples.



Relation entre la profondeur de pénétration et l'énergie des électrons⁷

Fig. 1



Nombre total de déplacements atomiques dus aux électrons dans le germanium et le silicium pour $T_d = 15$ eV et 30 eV¹

Fig - 2

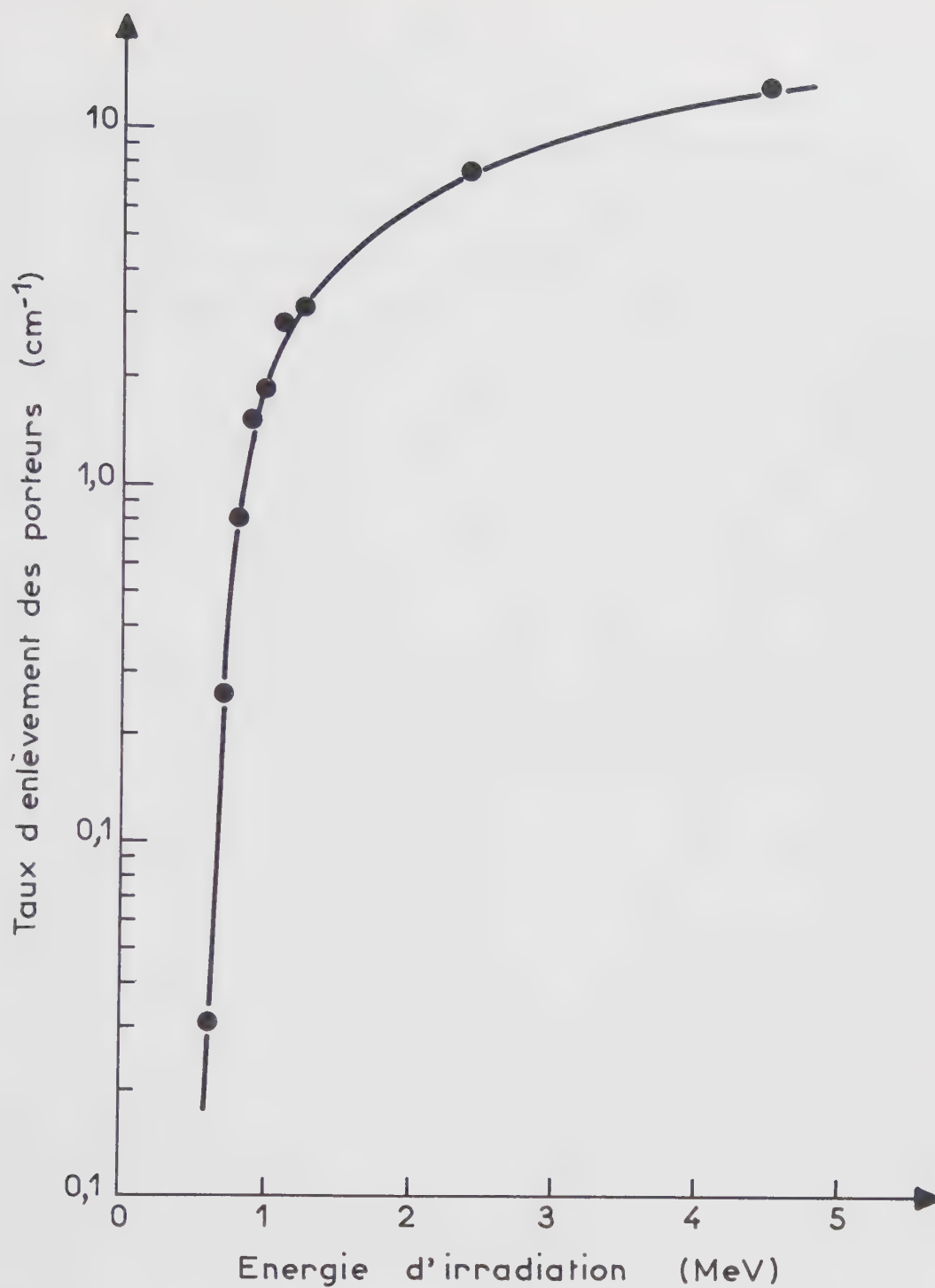
Energie de l'électron (MeV)	Epaisseur de l'échantillon (germanium) (mm)	Taux de production de défauts (cm^{-1}) calculé pour :	
		$T_d = 15 \text{ eV}$	$T_d = 30 \text{ eV}$
0,7	0,1	2,4	
1,0	0,1	3,9	0,6
2,5	0,1	10	3,4
4,5	0,3	11,3	4,5
5,0	0,3	12	5,0

II - COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE.

En général, l'expérience donne des résultats toujours très inférieurs à ceux de la théorie. Cette différence est trop importante pour être due au fait que dans ces calculs on ne tient pas compte de l'arrangement cristallin (donnant lieu à des phénomènes de canalisation, à des collisions de remplacement, etc...). Les défauts que l'on observe expérimentalement ne sont pas les défauts primaires, mais des défauts plus complexes provenant de l'association de ceux-ci avec les impuretés : les défauts primaires sont déjà mobiles pendant l'irradiation. C'est le cas du silicium et du germanium de type p.

Dans le germanium de type n, le taux d'introduction des défauts après irradiation à température inférieure à 10°K , par des électrons de l'ordre de 1 MeV, est comparable au taux théorique, au moins tant que la concentration en porteurs libres n est suffisante ($n > 10^{14} \text{ électrons.cm}^{-3}$), lorsqu'on considère un seuil de déplacement compris entre 15 et 30 eV. Les seuls résultats publiés⁽⁸⁾ d'irradiation à très basse température, concernant des échantillons dopés avec $10^{14} \text{ Sb.cm}^{-3}$, donnent une énergie de seuil de 27,5 eV (figure 3).

Les différences plus importantes que l'on observe entre théorie et expérience dans les échantillons moins dopés peuvent s'expliquer par le phénomène de "guérison sous irradiation" que nous explicitons dans le chapitre III.



Dépendance avec l'énergie d'irradiation du taux d'enlèvement des porteurs (irradiation à $4,2^\circ\text{K}$)⁸

Fig - 3

Dans le germanium de type p⁽⁹⁾, dans le silicium de type n ou p⁽¹⁰⁾, les taux d'enlèvement des porteurs à basse température sont au moins 10^{-2} à 10^{-3} fois plus faibles que les taux calculés d'introduction de défauts, même pour des irradiations effectuées à la température de l'hélium liquide. Nous avons mesuré la variation, avec la température d'irradiation, de conductivité d'un échantillon de silicium contenant 10^{18} électrons.cm⁻³, irradié avec des doses successives de 8.10^{16} électrons.cm⁻² de 1,5 MeV (figure 4). Une évaluation raisonnable de la variation de mobilité avec la dose d'irradiation montre que le taux d'enlèvement des porteurs reste inférieur à $0,05$ cm⁻¹, tant que la température d'irradiation ne dépasse pas 50°K. Cela laisse prévoir que les défauts introduits ne sont pas des défauts primaires, c'est-à-dire que la paire lacune-interstitiel n'est pas stable, même à 4,2°K, au moins pendant l'irradiation.

Enfin, on peut penser que l'on a affaire aux défauts primaires dans certains semiconducteurs composés, comme l'antimoniure d'indium (10^{16} électrons.cm⁻³) lors d'irradiations électroniques à température inférieure à 80°K⁽¹¹⁾ (figure 5).

Fig.4

- Variation de conductivité avec la température d'irradiation d'un échantillon de silicium (10^{18} électrons cm^{-3}) irradié avec des doses successives de $8 \cdot 10^{16}$ électrons cm^{-2} de 1,5 MeV mesurée à 20 °K

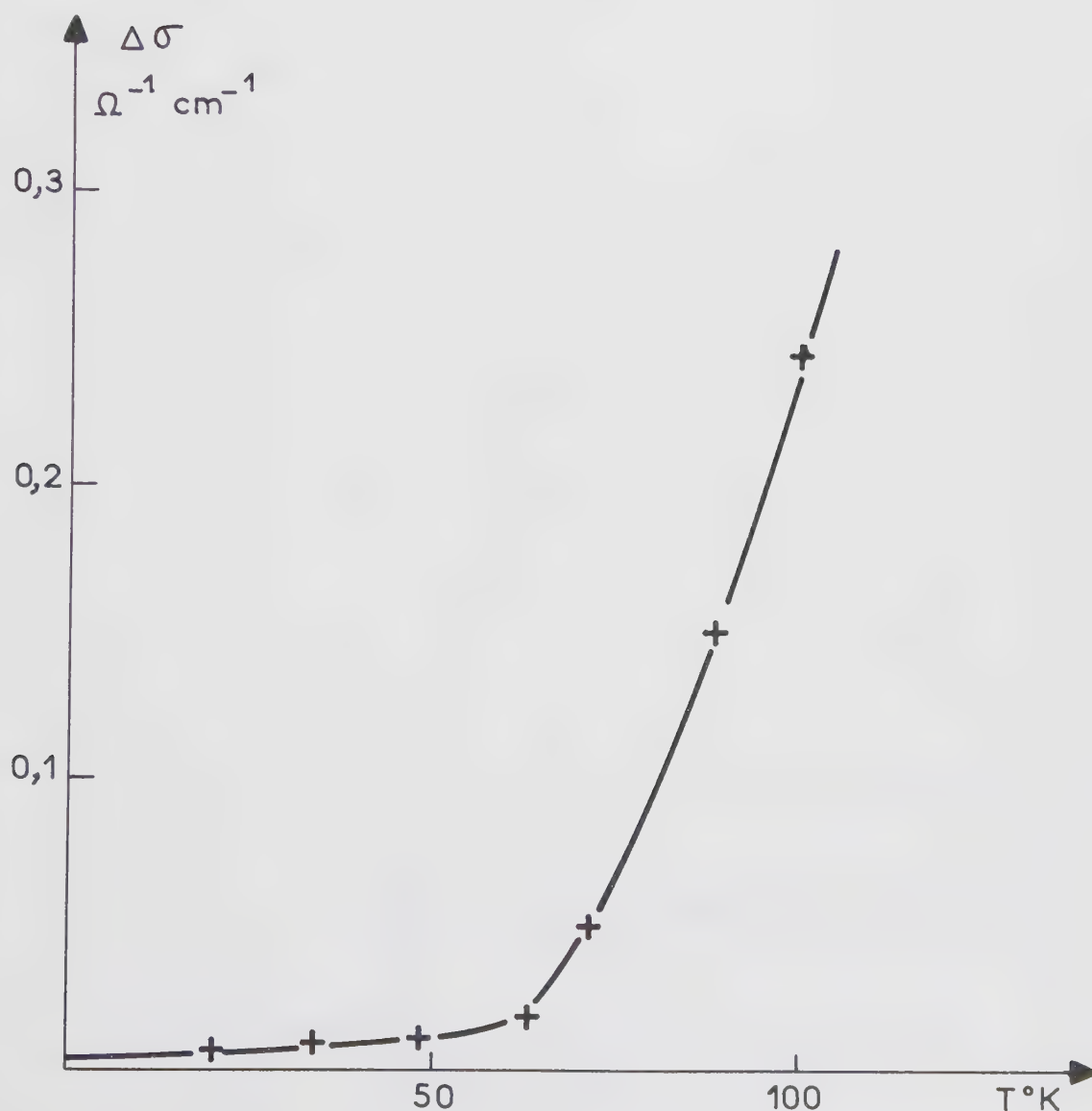
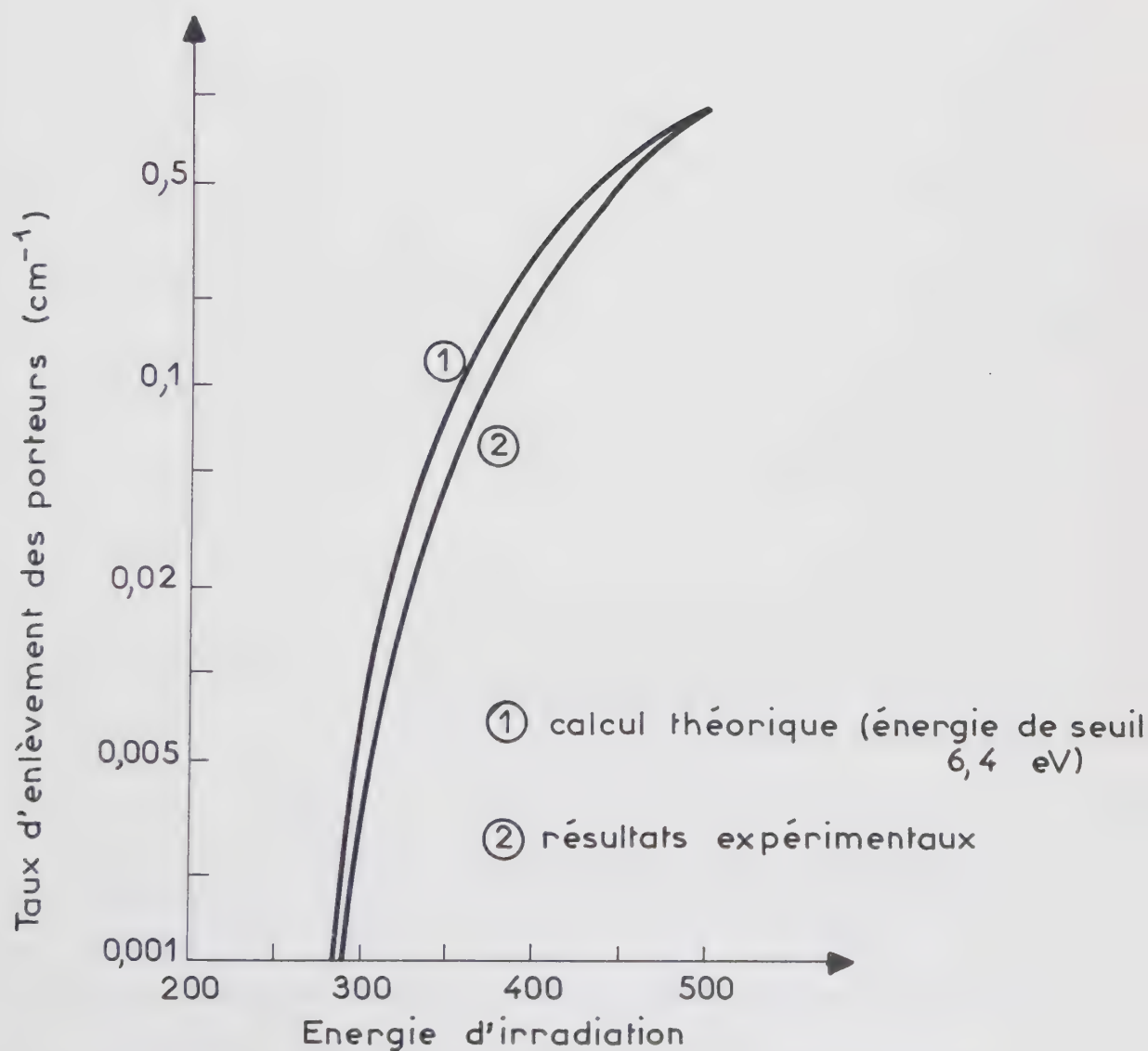


Fig. 5

Comparaison du nombre calculé d'atomes d'indium déplacés dans le SbIn avec les résultats expérimentaux de F.H Eisen¹²



CHAPITRE II

NATURE ET MECANISME DE FORMATION DES DEFAUTS PRIMAIRES

On a vu dans le chapitre précédent que dans le germanium et l'antimoniure d'indium, tous deux de type n, les taux de création théoriques des paires lacune-interstitiel sont de l'ordre de grandeur des taux de création expérimentaux obtenus par des mesures électriques (en supposant les défauts créés à basse température simples ou doubles accepteurs). On s'attend donc à ce que ces défauts primaires soient bien des paires lacune-interstitiel. La cinétique de guérison de ces défauts, qui présente, comme on le verra plus loin, les caractéristiques d'une recombinaison de paires, en est une indication supplémentaire.

La seule vérification expérimentale directe consiste à faire des mesures de type thermodynamique. L'énergie de formation des défauts créés par irradiation, stockée dans le cristal, est libérée sous forme de chaleur lors de la guérison ; la mesure de cette chaleur dégagée fournit directement des données thermodynamiques indépendantes des autres propriétés physiques dont l'interprétation dépend du modèle de défaut considéré.

I - CALCUL DE L'ENERGIE DE FORMATION D'UNE LACUNE ET D'UN INTERSTITIEL.

De tels calculs dans les semiconducteurs de structure diamant sont peu nombreux ; ils utilisent des modèles très simplifiés^(13,14,15) décrivant l'énergie des liaisons covalentes par une fonction potentiel de type Morse.

Swalin considère seulement les interactions entre les atomes les plus proches voisins, de telle sorte que l'énergie de formation E_V^F d'une lacune est égale à :

- l'énergie $4D$ requise pour briser les quatre liaisons lorsqu'on enlève un atome de sa place dans le réseau ;
- moins l'énergie $2D$ requise pour former deux nouvelles liaisons à la surface du cristal ;
- moins l'énergie E_3 gagnée pour former deux nouvelles liaisons entre les atomes

les plus proches de la lacune ;

- plus l'augmentation d'énergie E_2 causée par la déformation des liaisons des autres atomes placés autour de la lacune.

Il suppose que les énergies de liaison E se représentent bien par un potentiel de Morse^(16,17) :

$$E = D \{ \exp \{ -2\alpha(r - r_0) \} - 2 \exp \{ -\alpha(r - r_0) \} \}$$

qui consiste en la somme de deux termes d'énergie attractive et répulsive variant exponentiellement avec la distance $r - r_0$; E a un minimum à $r = r_0$ (distance à l'équilibre des atomes à 0°K) où sa valeur est $E = -D$ (énergie de dissociation d'une liaison).

Les hypothèses contenues dans cette approche sont les suivantes :

1. Interaction importante avec seulement les plus proches voisins : c'est probablement une bonne première approximation dans le cas de semiconducteurs à structure diamant, dont les liaisons covalentes sont fortes.
2. Emploi d'un potentiel de type Morse qui n'a été justifié que par son utilisation dans l'interprétation des spectres de vibration de molécules diatomiques⁽¹⁸⁾. Cela semble raisonnable dans le cas de la représentation d'une énergie de liaison pour une séparation voisine de celle de l'équilibre ; mais cette forme de potentiel devient douteuse pour les grands déplacements atomiques qui doivent se produire au voisinage d'une lacune.
3. L'énergie D de dissociation d'une liaison est prise égale à la moitié de l'énergie de sublimation^(13,14,15), ce qui serait vrai si les états d'énergie électronique d'un atome du cristal étaient les mêmes que dans un gaz. Dans les structures diamant, comme l'a remarqué Lidiard⁽¹⁹⁾, l'énergie de promotion E_p de la configuration S^2P^2 à la configuration SP^3 qui est requise pour les liaisons tétraédriques doit être considérée de telle sorte que l'énergie de sublimation est donnée par $E_S = 2D - E_p$; les valeurs de E_p ont été tabulées par Slater⁽²⁰⁾.
4. La détermination des constantes D et α est importante ; α est obtenu à partir de la compressibilité du cristal à pression nulle, mais le potentiel qui en résulte est incompatible avec les valeurs expérimentales des variations de

compressibilité avec la pression.

On doit utiliser un potentiel de Morse plus général.

A. Seeger et M. Swanson ont donc recalculé l'énergie de formation de la lacune dans le germanium et le silicium, en utilisant un potentiel de Morse généralisé : $E = D_1 \exp(-\alpha_1 r) - D_2 \exp(-\alpha_2 r)$ avec $E(r_0) = -D$ et $(dE/dr)_{r_0} = 0$ dans lequel les constantes α_1 et α_2 sont déterminées à partir de la variation de la compressibilité avec la pression.⁽²¹⁾

D'autre part, ils prennent comme énergie de dissociation des liaisons : $D = \frac{1}{2} (E_s + E_p)$ et un modèle de relaxation des atomes autour de la lacune moins restrictif. Celui-ci comprend les trois séries d'atomes les plus proches voisins.

Avec ce modèle, les valeurs de E_v^F obtenues pour le germanium et le silicium sont respectivement 1,97 et 2,35 eV, valeurs très proches de celles obtenues par R. Swalin⁽¹³⁾ (respectivement 2,07 et 2,32 eV) ou même par A. Scholz^(14,15) (respectivement 1,62 à 2,50 et 2,78 eV).

Nous avons déjà fait remarquer que ces calculs utilisent, pour décrire les liaisons covalentes, un potentiel de Morse qui n'est fondé sur aucun support théorique, même dans le cas d'un cristal parfait ; les paramètres, déterminés empiriquement, qui interviennent dans ce potentiel sont supposés ne pas changer en présence d'un défaut ponctuel. Puisque les interactions entre les atomes du réseau dépendent fortement de la distribution des électrons de valence, cette supposition n'est valable que dans les régions du réseau où la distribution des électrons de valence est peu perturbée ; si la redistribution des électrons de valence due à un défaut ponctuel est grande, alors le potentiel, dérivé des liaisons covalentes dans le cas d'un cristal parfait, sera totalement faux ; ce doit être le cas en particulier pour la configuration d'un interstitiel.

Il n'est donc pas possible d'étendre le calcul précédent au cas d'un interstitiel. Il a donc semblé intéressant à K.H. Benneman⁽²²⁾ de développer une méthode plus générale de traitement des défauts ponctuels dans les cristaux covalents. Dans cette méthode, l'énergie de formation d'un défaut ponctuel est donnée par la variation des énergies électrostatiques du système d'ions due au défaut ponctuel et du système des électrons de valence due à leur redistribution associée au défaut ponctuel. Cette redistribution des électrons de valence est déterminée à partir d'un potentiel pseudo-cristallin résultant de l'ortho-

gonalité des fonctions d'ondes des électrons de valence aux fonctions d'ondes cristallines des autres électrons fortement liés aux noyaux. La diffusion des électrons de valence par ce potentiel pseudo-cristallin est obtenue⁽²³⁾ en utilisant l'approximation de la matrice t . Les déplacements des ions dans le réseau, dûs à la présence du défaut ponctuel, sont négligés.

Par cette méthode, il est aussi possible de calculer l'énergie de migration du défaut ponctuel : c'est la différence entre les énergies de formation associées à deux configurations possibles du défaut dans le réseau (position tétraédrale et hexagonale de l'interstitiel, par exemple).

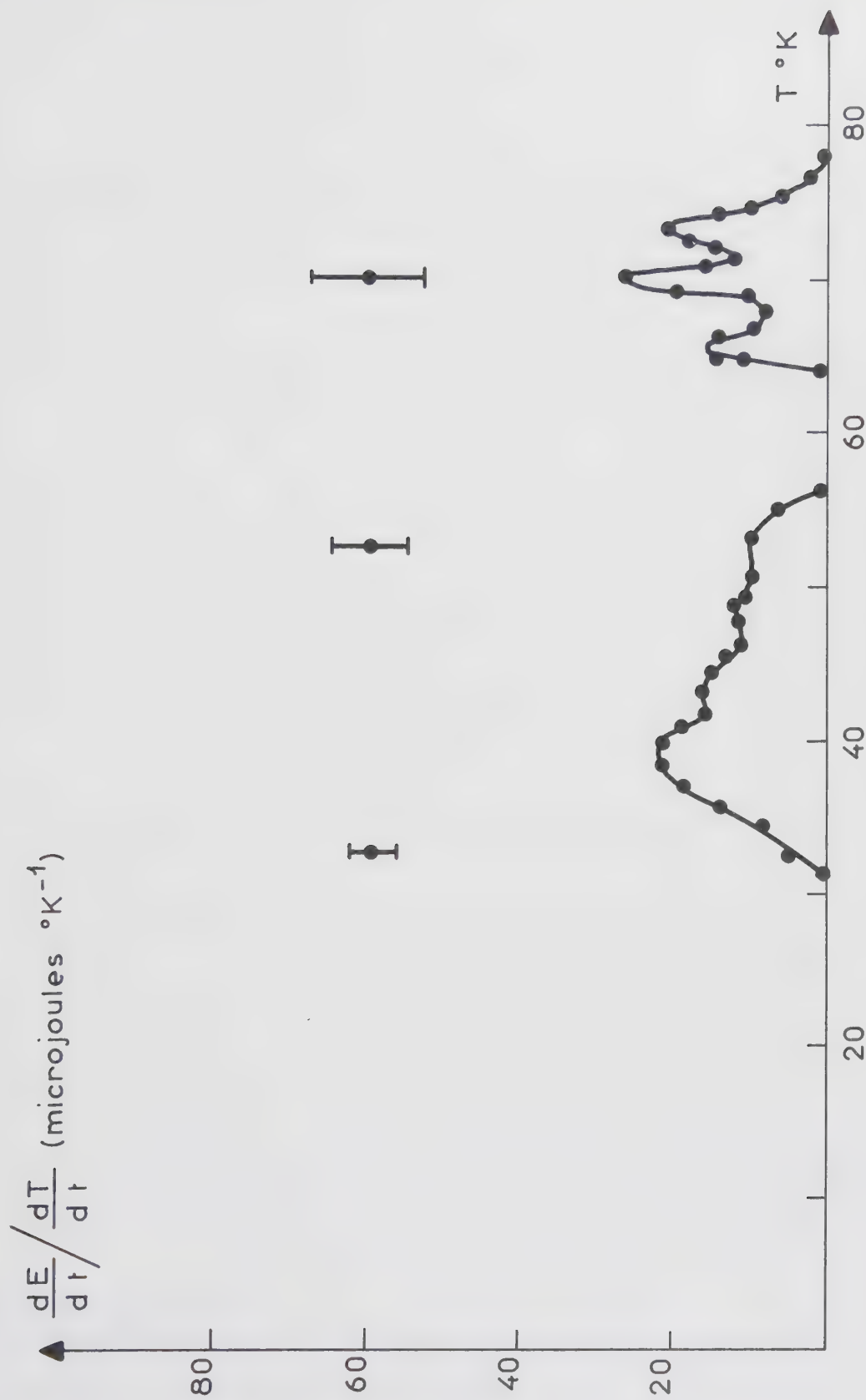
K.H. Benneman a calculé ainsi les énergies de formation (E^F) et de migration (E^M) pour la lacune (V) et l'interstitiel (I) dans le diamant, le germanium et le silicium.

eV	Si	Ge
E_V^F	2,13	1,91
E_I^F	1,09	0,93
E_V^M	1,09	0,98
E_I^M	0,51	0,44

Les résultats concernant les énergies de formation de la lacune sont comparables à ceux obtenus par A. Seeger et M. Swanson.

II - MESURES THERMODYNAMIQUES.

La mesure de l'énergie stockée par l'irradiation a été faite dans le germanium. Dans le germanium de type n (figure 6), les énergies relâchées dans les étapes de guérison des défauts primaires ($5,5 \pm 1,5$ eV par porteur relâché dans l'étape à 35°K et $3,7 \pm 1,8$ eV par porteur relâché dans l'étape à 65°K^(24,25)) montrent que ces étapes de guérison correspondent bien à l'annihilation de paires



Energie libérée par degré en fonction de la température²⁴

Fig - 6

lacune-interstitiel ; en effet, ces énergies sont trop fortes pour correspondre à une simple modification des défauts et sont comparables à la somme des énergies de formation d'une lacune et d'un interstitiel telles qu'on peut les estimer théoriquement.

Dans le germanium de type p⁽²⁴⁾, aucune énergie stockée mesurable n'est relâchée entre 20°K et 80°K, ce qui est en accord avec les mesures électriques (qui ne permettaient pas de conclure : les défauts introduits auraient pu être neutres).

Quant au silicium, une seule expérience a été effectuée sur un échantillon de type p⁽²⁶⁾ ; en comparant les taux de création obtenus par les mesures électriques avec les énergies relâchées dans les deux étapes (centrées vers 105 et vers 145°K), on constate que les énergies relâchées par défaut dans chaque étape sont respectivement au maximum 0,1 et 1 eV. Il s'agit donc, dans ces étapes, non pas d'une annihilation mais d'une modification de défauts.

III - NATURE ET MECANISME DE FORMATION DES DEFAUTS PRIMAIRES DANS LE GERMANIUM DE TYPE N.

La guérison du germanium de type n irradié à basse température par des électrons dont l'énergie est de l'ordre de 1 MeV présente soit une étape centrée entre 60°K et 65°K dans les échantillons peu dopés, soit deux étapes, l'une à 65°K, l'autre à 35°K, dans les échantillons plus dopés^(27,28). Les considérations précédentes montrent que les défauts primaires correspondant à ces étapes sont des paires lacune-interstitiel dans deux états différents.

Des études, que nous rappellerons au chapitre suivant, ont suggéré que l'étape à 65°K correspondrait à la guérison de la paire lacune-interstitiel ; l'étape à 35°K, peu étudiée, n'a pas permis d'identifier le défaut correspondant.

A. Germanium peu dopé.

Le fait que l'étape à 65°K existe seule dans le germanium peu dopé semble bien indiquer que le défaut correspondant à cette étape ("défaut 65°K") est la paire lacune-interstitiel. Nous l'avons vérifié en montrant que la cinétique de guérison de l'étape à 65°K ne dépend pas de la nature de l'impureté donatrice.

Nous avons en effet étudié l'influence des impuretés sur la cinétique de la guérison, parce que des vitesses de guérison différentes avaient été observées dans des échantillons de dopant et de dopage différents⁽²⁵⁾ ; pour interpréter ces résultats, J.W. Mac Kay⁽²⁹⁾ a proposé un modèle de guérison fondé sur une diffusion par l'intermédiaire de piègeages temporaires sur les impuretés. En fait, cette différence peut aussi s'expliquer, comme nous l'exposerons dans le chapitre III, par la différence des concentrations électroniques, ou par un effet du rayonnement parasite.

De façon à voir la dépendance de la cinétique de guérison avec la nature de l'impureté, nous avons irradié et guéri simultanément deux échantillons : l'un dopé avec $3,5 \cdot 10^{14} \text{ As.cm}^{-3}$, et l'autre avec $3,9 \cdot 10^{14} \text{ Sb.cm}^{-3}$. L'expérience a consisté à mesurer la résistivité, pendant des recuits isothermes et isochrones, des échantillons irradiés à 20°K. Nous verrons que la vitesse de guérison est très sensible à l'illumination, donc au rayonnement du corps noir entourant l'échantillon ; ce type d'expérience ne peut donc être fait qu'en utilisant une telle méthode dans laquelle les deux échantillons sont dans le même champ de radiation.

Pour ces deux échantillons, les taux de création et d'annihilation sont les mêmes ; nous n'avons vu aucune différence entre les recuits isochrones dans le noir (figure 7) ou sous illumination (figure 8). Dans un recuit isotherme à 60°K, la différence des concentrations en porteurs (en tenant compte de la différence initiale) est de l'ordre de 7 % au début de la réaction et tombe à une valeur inférieure à 3 % après une heure. La différence des énergies d'activation ΔE_B (calculée à partir des courbes isochrones, en supposant une cinétique de guérison du premier ordre) pour les deux réactions est inférieure à 0,5 meV.

Dans l'hypothèse d'un interstitiel lié sur une impureté, cette valeur correspond à la différence des énergies de liaison E_B interstitiel-atome d'arsenic et interstitiel-atome d'antimoine. Nous avons évalué la limite inférieure de la quantité $\Delta E_B / E_B$ (en annexe 2) : $\Delta E_B / E_B < 13 \%$. Pour cette valeur, avec le résultat expérimental obtenu ($\Delta E_B < 0,5 \text{ meV}$), on obtient la valeur maximum de E_B : $E_B = 0,7 \text{ kT}$ à la température de guérison. On peut donc considérer que les interstitiels ne sont pas liés aux impuretés.

Une mise en évidence indirecte est donnée par l'étude de la guérison d'un

Fig- 7

Fraction de résistivité guérie dans
un recuit isochrone ($4 \text{ mn}^\circ\text{K}^{-1}$)
dans l'obscurité de :

- un échantillon dopé avec
 $3,9 \cdot 10^{14} \text{ Sb cm}^{-3}$ (échantillon a)
 - + un échantillon dopé avec
 $3,5 \cdot 10^{14} \text{ As cm}^{-3}$ (échantillon b)
- irradiés à 20°K avec $6,4 \cdot 10^{14}$
électrons cm^{-2} de $1,5 \text{ MeV}$

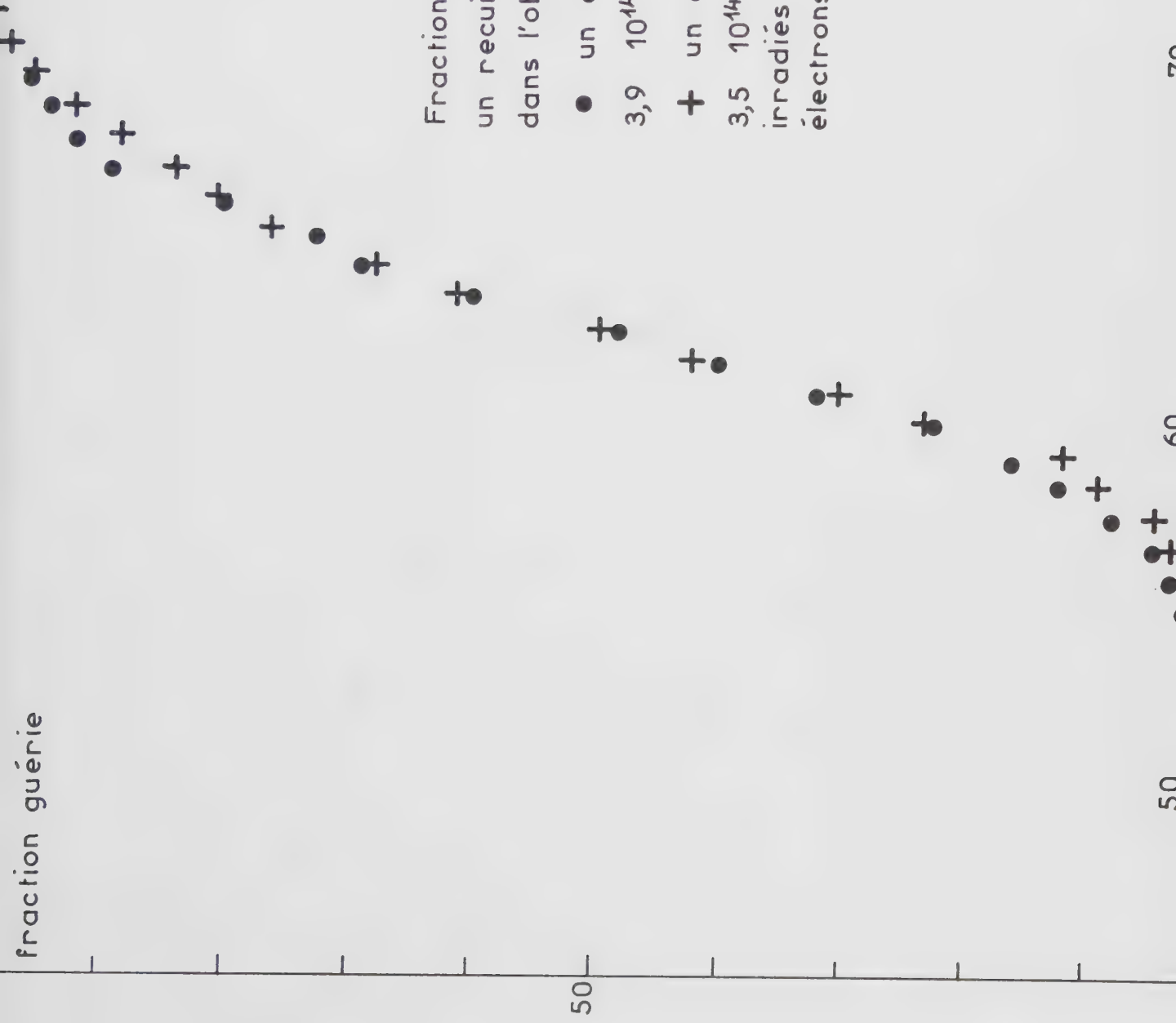
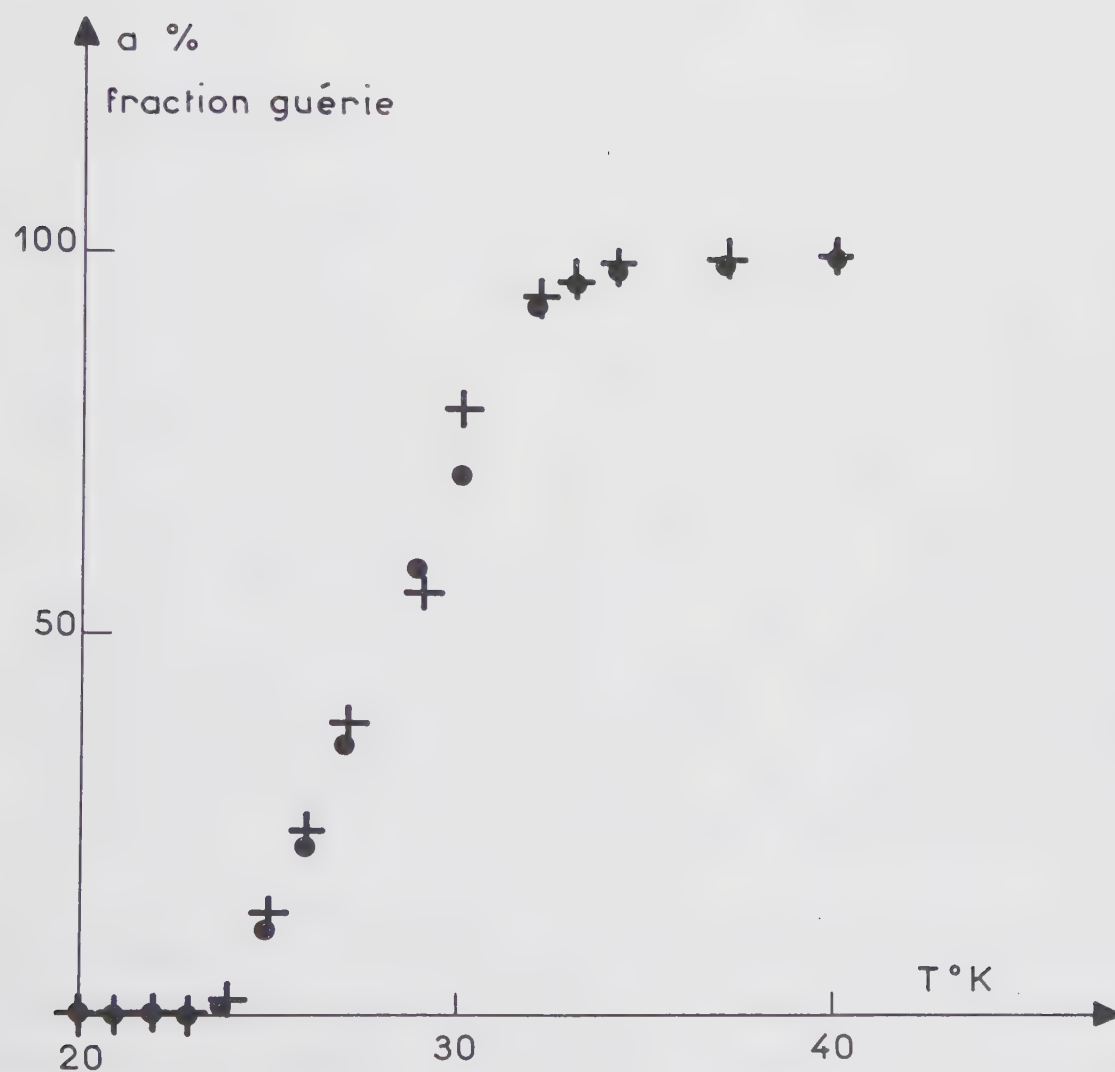


Fig - 8

Fraction de résistivité guérie dans un recuit isochrone
($4 \text{ mn}^\circ \text{K}^{-1}$) sous illumination.

● échantillon a

+ échantillon b



échantillon dopé au lithium, décrite dans le paragraphe suivant ; cette guérison ne présente qu'une étape à 65°K, laquelle ne dépend donc pas du fait que les impuretés soient substitutionnelles ou interstitielles.

B. Germanium fortement dopé.

L'étape à 65°K est pratiquement la même dans les échantillons, quel que soit le dopage ; nous en concluons que, dans le germanium fortement dopé, elle correspond aussi à l'annihilation de paires lacune-interstitiel.

Nous avons alors entrepris, dans des échantillons très dopés, l'étude de l'étape à 35°K⁽³⁰⁾.

E.E. Klontz et J.W. Mac Kay⁽³¹⁾ ont indiqué que la concentration des défauts correspondants ("défauts 35°K") varie comme le carré de la dose d'irradiation et que la production de l'étape à 35°K dépend fortement de l'histoire de l'échantillon (c'est-à-dire de la concentration des défauts permanents qui sont produits par une irradiation suivie d'une guérison au-dessus de 90°K). (Par défauts permanents, nous entendons les défauts guérissant au-dessus de 90°K.)

Contrairement à ce qu'ils ont publié, nous avons constaté que :

1. La concentration des "défauts 35°K" croît linéairement avec la dose d'irradiation, comme la concentration des "défauts 65°K" (figure 9).
2. La concentration des "défauts 35°K" créée, pour une dose d'irradiation donnée, ne dépend pas de la concentration des défauts permanents (figure 10).

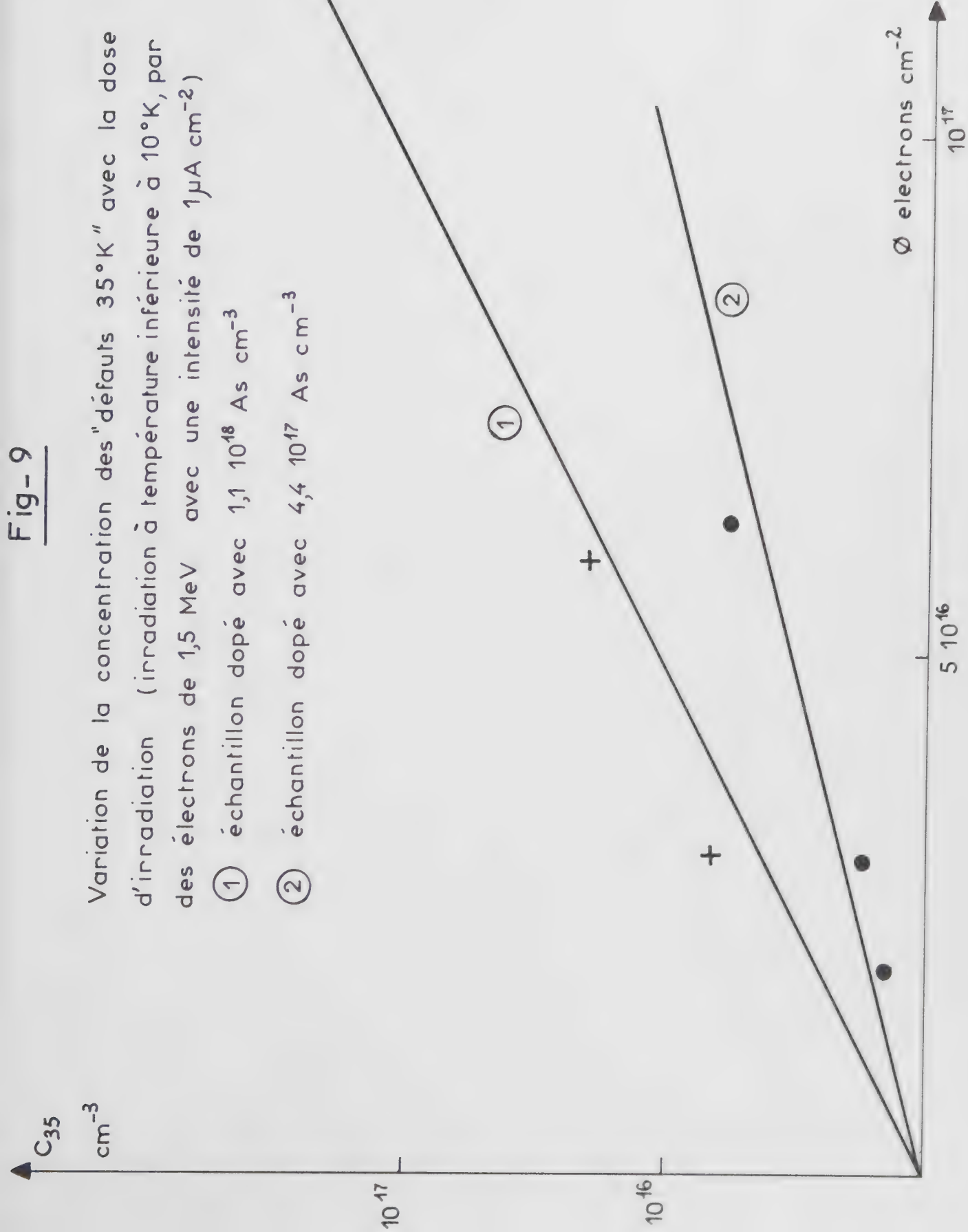
Nous avons, de plus, obtenu les résultats suivants :

3. Pour une dose d'irradiation donnée, le rapport C_{35}/C_{65} de la concentration des "défauts 35°K" (C_{35}) à la concentration des "défauts 65°K" (C_{65}) ne dépend que du dopage de l'échantillon ; la concentration des "défauts 35°K" varie à peu près linéairement avec la concentration en impuretés de l'échantillon (figure 11).
4. Le facteur influençant la concentration des "défauts 35°K" créés (C_{35}) peut être soit la concentration des impuretés elles-mêmes, soit la concentration des électrons libres. Le fait que C_{35} ne varie pas lorsque la concentration en défauts permanents augmente, donc lorsque la concentration en électrons libres diminue (de 7.10^{17} à $4.8.10^{17}$ électrons.cm⁻³, dans un échantillon dopé avec 7.10^{17} As.cm⁻³), suggère que la création des "défauts 35°K" dépend de la

Fig- 9

Variation de la concentration des "défauts 35°K" avec la dose d'irradiation (irradiation à température inférieure à 10°K, par des électrons de 1,5 MeV avec une intensité de $1\mu\text{A cm}^{-2}$)

- ① échantillon dopé avec $1,1 \cdot 10^{18} \text{ As cm}^{-3}$
- ② échantillon dopé avec $4,4 \cdot 10^{17} \text{ As cm}^{-3}$



Fig_10

Fraction de résistivité guérie dans les étapes à 35°K et à 65°K dans un échantillon dopé avec $7 \cdot 10^{17} \text{ As cm}^{-3}$ et irradié avec plusieurs doses d'électrons de 1,5 MeV. Après chaque dose la concentration des défauts permanents augmente (guérison au dessus de 80°K)

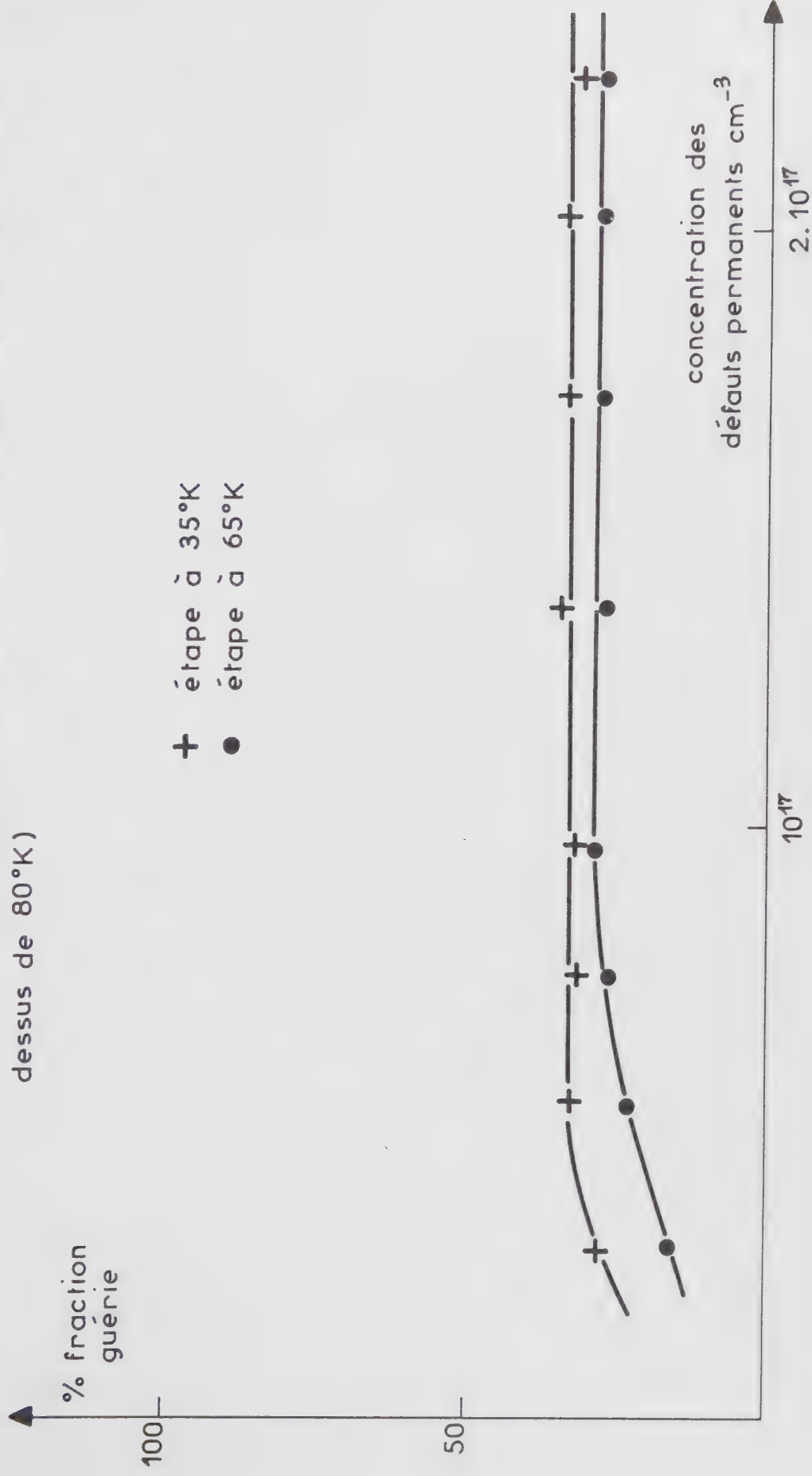
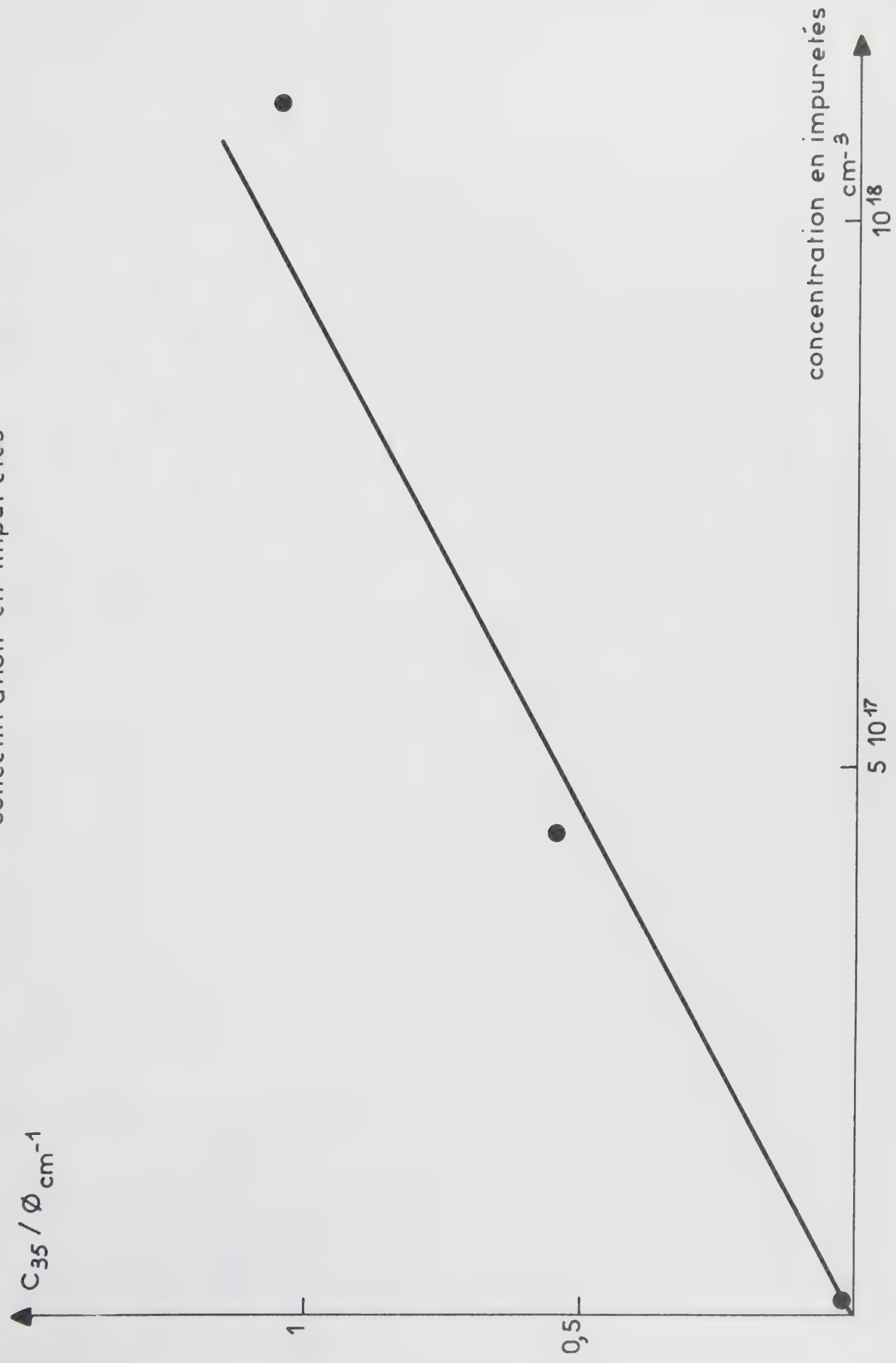


Fig. 11

Dépendance du taux d'introduction des défauts 35°K avec
concentration en impuretés



concentration en impuretés et non pas de la concentration en porteurs libres. Nous l'avons montré en comparant, pour une irradiation donnée, les taux d'introduction des "défauts 35°K" dans deux échantillons contenant approximativement la même concentration en impuretés donatrices, l'un d'eux étant compensé de façon à ce que les concentrations en électrons libres soient très différentes.

Nous avons irradié à température inférieure à 10°K, avec des doses successives, deux échantillons contenant l'un 8.10^{17} As.cm⁻³, l'autre 10^{18} As.cm⁻³ et compensé avec du gallium, de telle sorte qu'il ne possède que $1,5.10^{17}$ cm⁻³ électrons libres. La figure 12 montre que la concentration des "défauts 35°K" est, pour une dose d'irradiation donnée (comprise entre 2.10^{15} et 3.10^{16} électrons.cm⁻²), plus grande dans l'échantillon contenant le plus d'impuretés et le moins de porteurs libres. (Nous avons fait des mesures de conductivité et supposé que les variations relatives de la mobilité μ sont les mêmes, pour une même dose d'irradiation, dans les deux échantillons.) Le rapport des taux d'introduction des "défauts 35°K" est approximativement égal au rapport des concentrations en impuretés donatrices (As).

L'étape à 35°K dépend donc de la concentration des impuretés elles-mêmes. Mais, le "défaut 35°K" ne peut être ni une paire lacune-"interstitiel d'impureté" créée directement (dans ce cas, le rapport des taux de création des "défauts 35°K" aux taux de création des "défauts 65°K" serait égal à la fraction atomique d'impuretés : 10^{-4} dans un échantillon dopé avec 10^{18} impuretés.cm⁻³), ni une paire lacune-interstitiel, un élément de laquelle serait piégé sur une impureté (dans ce cas, ou bien pendant la guérison un tel défaut passerait par un état intermédiaire qui serait identique à l'état du "défaut 65°K", ou bien l'énergie d'activation de la guérison de l'étape à 35°K serait supérieure à celle de l'étape à 65°K, puisqu'elle comporterait en plus l'énergie de liaison impureté-élément de la paire piégé).

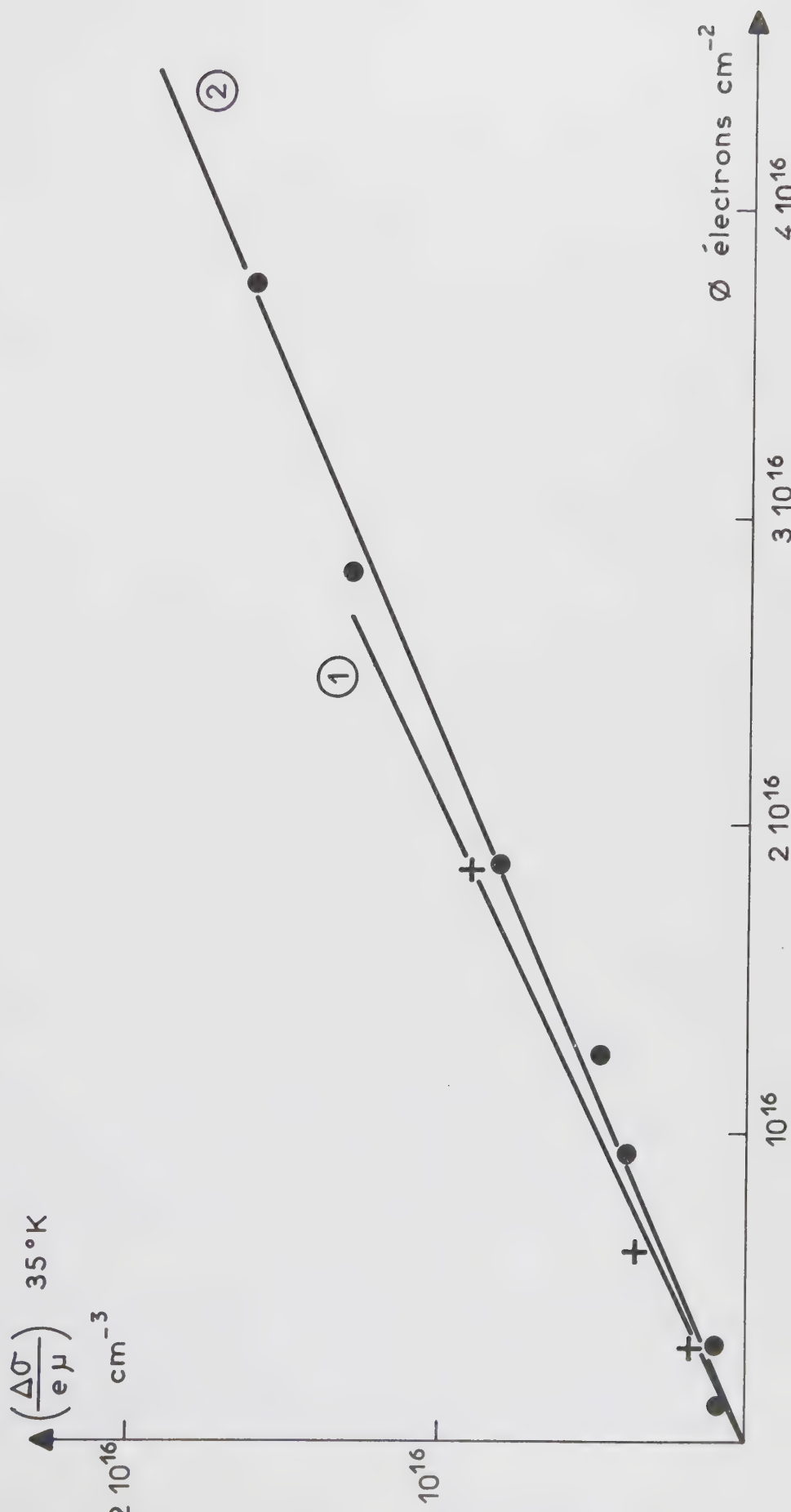
Nous avons donc conclu⁽³²⁾ que l'étape à 35°K pourrait correspondre à l'annihilation de paires lacune-"interstitiel d'impureté", c'est-à-dire une paire lacune-interstitiel dans laquelle l'interstitiel est un atome d'impureté (dans l'échantillon compensé, la concentration d'impuretés à considérer est celle de l'arsenic). Nous verrons que ceci est confirmé par l'étude de la cinétique de guérison, caractéristique d'une recombinaison par diffusion de paires "corrélées".

Fig -12

Variation de la concentration des "défauts 35°K" avec la dose d'irradiation (irradiation à température inférieure à 10°K par des électrons de 1,5MeV)

① échantillon dopé avec 10^{18} As cm^{-3} et compensé au gallium ($n=1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)

② échantillon dopé avec $8 \cdot 10^{17}$ As cm^{-3}



Le mécanisme de formation de ces défauts serait le suivant : l'irradiation par des électrons de l'ordre du MeV crée des paires très proches. Un des éléments au moins de cette paire, l'interstitiel, est mobile sous irradiation, même à la température de l'hélium liquide. Une preuve expérimentale de ce phénomène est donnée par l'étude de l'influence d'une illumination sur la guérison de l'étape à 65°K : dans certaines conditions, que nous préciserons dans le chapitre suivant, la guérison peut avoir lieu dès 4,5°K. Cette mobilité de l'interstitiel implique que sous irradiation une fraction α des paires créées recombine, à moins que la recombinaison ne soit limitée par une barrière de potentiel. Il est difficile d'estimer α qui dépend, comme nous le verrons dans l'étude de la cinétique de guérison, de la distance initiale lacune-interstitiel du coefficient de diffusion de l'interstitiel et du rayon de capture pour la recombinaison.

Lorsque la concentration en impuretés est suffisante, l'interstitiel peut rencontrer un atome d'impureté et s'échanger avec lui, formant une paire lacune-"interstitiel d'impureté". Un mécanisme analogue a déjà été rencontré⁽³³⁾ dans le silicium de type p : après irradiation à basse température (10°K) d'un échantillon de silicium dopé à l'aluminium, G.D. Watkins a observé, en résonance paramagnétique électronique, la formation de Al^{++} interstitiel.

Nous croyons ce modèle de l'annihilation de la paire lacune-"interstitiel d'impureté" cohérent avec nos propres observations et les expériences de H.M. De Angelis et R.E. Penczer⁽³⁴⁾ : après guérison des "défauts 35°K" dans un échantillon irradié, contenant donc des "défauts 35°K et 65°K", ils irradient avec des électrons de faible énergie (500 keV) et observent qu'une partie des "défauts 65°K" est guérie, et qu'une autre partie est transformée en "défaut 35°K". D'après notre modèle, l'irradiation à faible énergie, qui ne crée pas de nouveaux défauts, induit la mobilité de l'interstitiel ; ainsi, une partie des interstitiels peut recombinaison avec les lacunes (guérison des "défauts 65°K") et une autre partie peut s'échanger avec des impuretés donnant lieu à la création de "défauts 35°K".

Pour vérifier ce modèle de paire lacune-"interstitiel d'impureté", nous avons irradié et guéri un échantillon dopé au lithium.

Nous avons diffusé du lithium dans un échantillon dopé initialement avec $1,3 \cdot 10^{14}$ atomes d'indium. cm^{-3} à 430°C, pendant une heure, sous atmosphère d'argon,

de telle sorte qu'il contienne approximativement 10^{18} atomes de lithium. cm^{-3} . Une fois monté dans le cryostat, la concentration électronique était $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'échantillon est irradié avec $7,9 \cdot 10^{15}$ électrons. cm^{-2} de 1,5 MeV et guéri de façon isochrone jusqu'à 80°K.

Nous n'avons observé qu'une seule étape de guérison, centrée à 65°K (figure 13). A 40°K, le nombre des électrons relâchés est de 10^{14} cm^{-3} . Dans un échantillon dopé avec la même quantité d'arsenic, et irradié dans les mêmes conditions, la concentration des "défauts 35°K" est 10^{15} cm^{-3} (l'expérience ayant été faite à l'aide d'une mesure de la résistivité, ces résultats supposent que les variations de mobilité, pour une dose d'irradiation donnée, sont identiques dans les deux échantillons ci-dessus).

La concentration des "défauts 35°K" étant beaucoup plus faible (si elle existe réellement) dans un échantillon dopé au lithium que dans un échantillon dopé avec une impureté donatrice substitutionnelle, nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas d'interaction entre les défauts primaires et les atomes de lithium.

Ce résultat est donc en accord avec notre modèle : les interstitiels de germanium créés par l'irradiation ne peuvent plus déplacer les impuretés (qui sont déjà en position interstitielle) pour prendre leur place.

IV - NATURE DES DÉFAUTS PRIMAIRES DANS L'ANTIMONIURE D'INDIUM DE TYPE N.

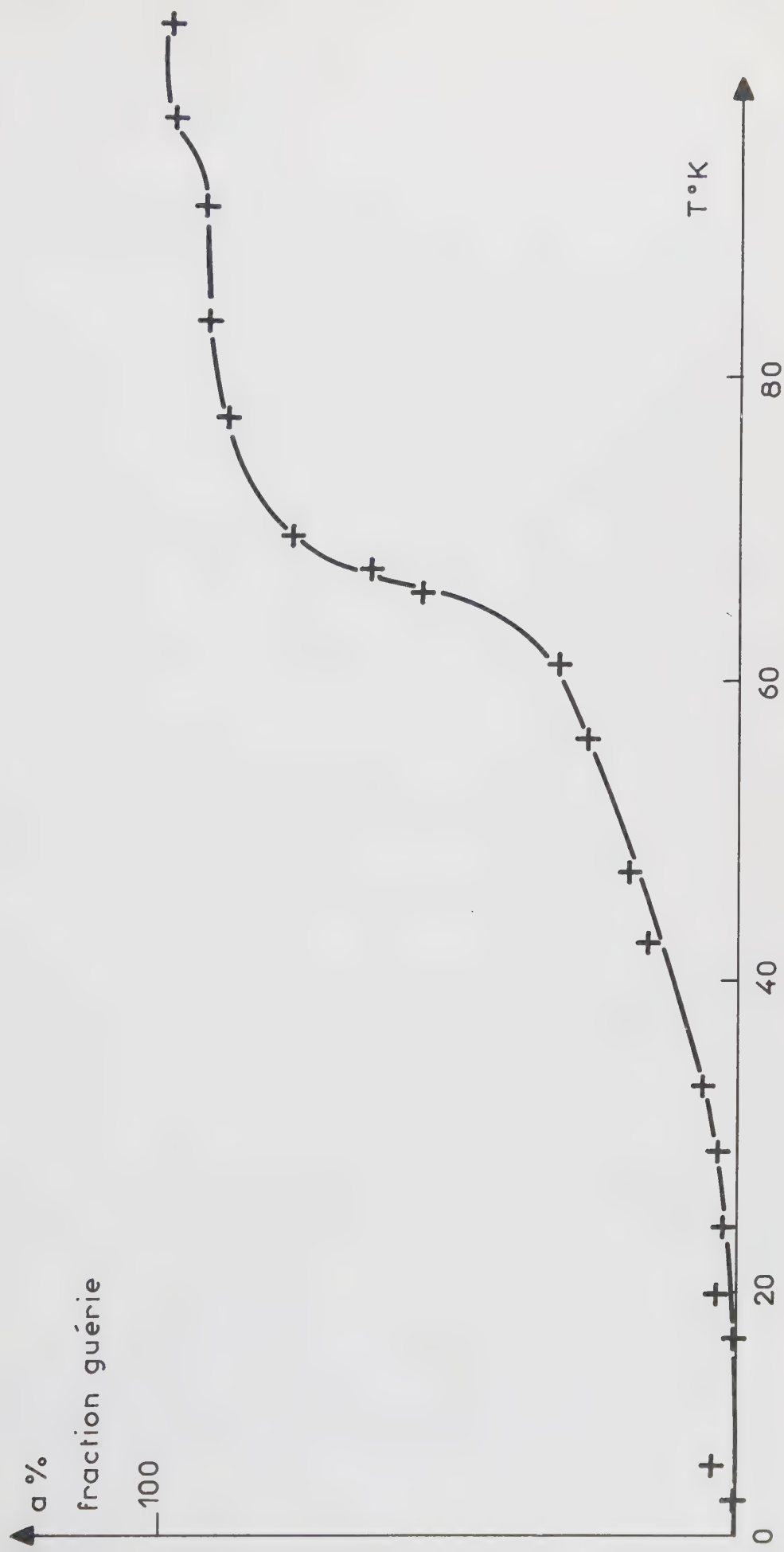
L'antimoniure d'indium est pratiquement le seul composé à avoir été étudié systématiquement du point de vue dommage de radiation à basse température.

L'antimoniure d'indium cristallise dans la structure de la zinc-blende ; dans cette structure, chaque atome d'indium est au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'antimoine et chaque antimoine est entouré de la même manière par quatre atomes d'indium. Les atomes d'indium et d'antimoine appartiennent tous deux à des sous-réseaux cfc et il y a deux sous-réseaux supplémentaires de sites vacants. L'un de ceux-ci a des atomes d'indium, en position tétraédrique, pour plus proches voisins, et l'autre des atomes d'antimoine dans le même arrangement.

Il y a donc quatre configurations d'interstitiels possibles, c'est-à-dire

Fig. 13

Fraction de résistivité guérie dans un recuit isochrone ($37\text{ s }^{\circ}\text{K}^{-1}$) d'un échantillon dopé avec $1,5 \cdot 10^{17} \text{ Li cm}^{-3}$



un interstitiel d'indium avec soit de l'antimoine, soit de l'indium, pour plus proches voisins, et la même configuration pour un interstitiel d'antimoine. Il y a aussi deux sortes de lacunes.

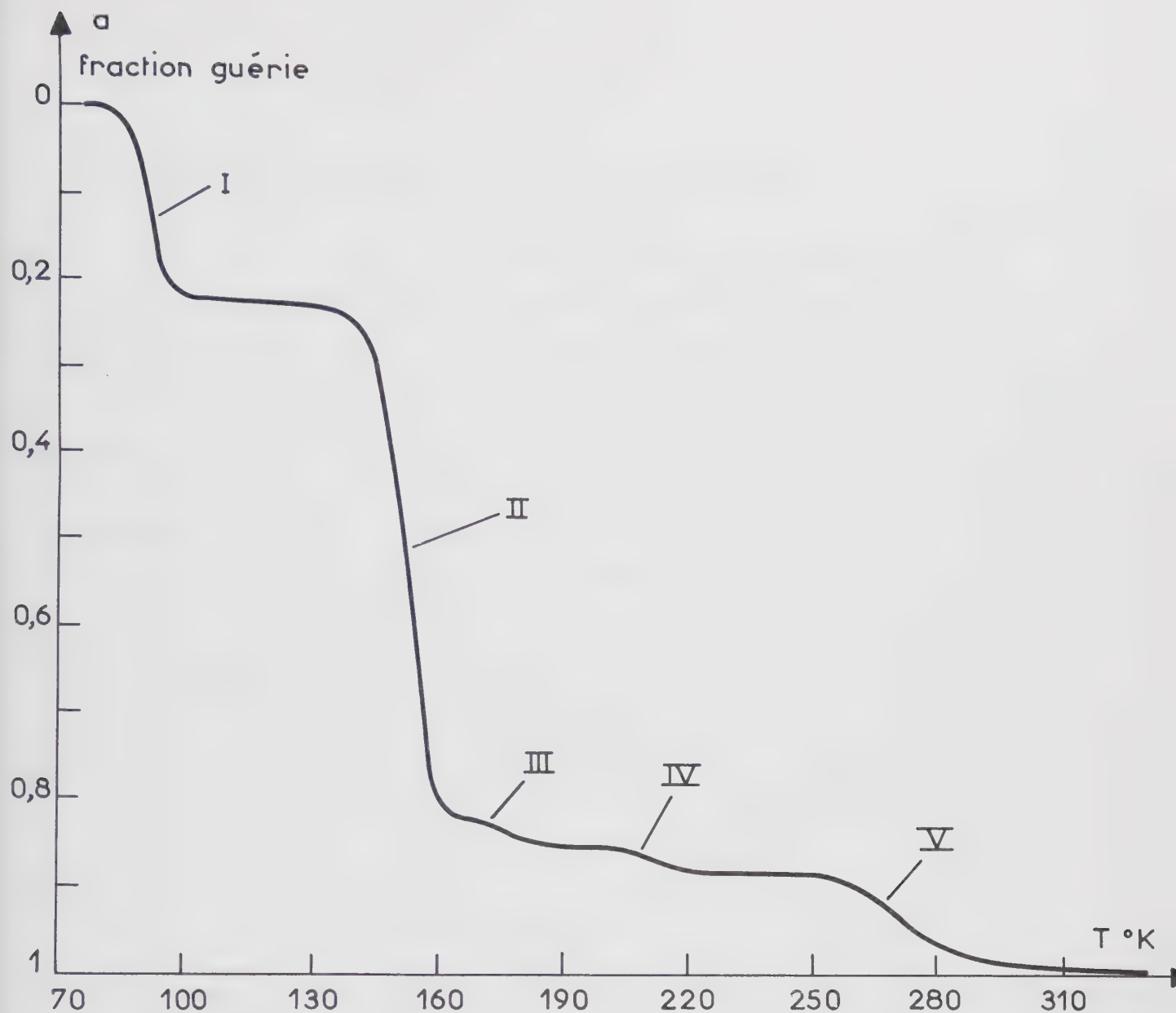
Cette multiplication des défauts ponctuels doit entraîner des complications dans l'étude des dommages de radiation, si l'on compare l'antimoniure d'indium aux semiconducteurs élémentaires. En fait, les études d'irradiation à basse température faites sur l'antimoniure d'indium par F.H. Eisen⁽¹¹⁾ donnent des résultats relativement simples ; de plus, des expériences de seuil permettent de distinguer les différents défauts primaires entre eux⁽³⁵⁾.

La guérison isochrone de la concentration en porteurs dans l'antimoniure d'indium de type n ($1,5 \cdot 10^{16}$ électrons.cm⁻³) irradié à 78°K par des électrons de 1 MeV (figure 14) présente cinq étapes de guérison bien séparées ; elles sont résumées dans le tableau suivant⁽¹¹⁾.

Etape	Température (°K)	Fraction guérie %	Energie d'activation pour la guérison (eV)
I	90	0,232	$0,34 \pm 0,01$
II	150	0,615	$0,60 \pm 0,02$
III	175	0,034	$0,70 \pm 0,02$
IV	210	0,027	$0,79 \pm 0,02$
V	275	0,092	$0,96 \pm 0,03$

Une irradiation par des électrons de 0,7 MeV à l'hélium liquide donne le même résultat : il n'y a pas d'étape avant celle à 90°K.

On verra, dans le chapitre consacré à l'étude de la guérison des défauts primaires, que les étapes I et II ont un comportement identique à l'étape à 65°K dans le germanium de type n. On peut donc penser, puisqu'il n'y en n'a pas d'autres entre 4,2 et 85°K, qu'elles correspondent à des défauts primaires. Ceci est d'ailleurs confirmé, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, par les mesures des taux de création de chacune des étapes en fonction de l'énergie :



Guérison isochrone ($120 \text{ s}^{\circ}\text{K}^{-1}$ dans l'étape I et $60 \text{ s}^{\circ}\text{K}^{-1}$ dans les étapes II à V) de la concentration en porteurs d'un échantillon de SbIn de type n ($1,5 \cdot 10^{16} \text{ électrons cm}^{-3}$)¹¹

Fig. 14

CHAPITRE III

MECANISME DE GUERISON DE LA PAIRE LACUNE-INTERSTITIEL

Nous avons réalisé cette étude dans le germanium de type n car, comme nous l'avons vu, la mesure du taux de création des défauts et la mesure de l'énergie libérée pendant la guérison permettent de conclure que les défauts primaires produits par l'irradiation à basse température sont des paires lacune-interstitiel. Nous verrons que ce mécanisme explique l'instabilité des paires dans le germanium de type p, ainsi que dans le silicium de type n ou p, au moins sous irradiation. Nous n'étudierons pas le cas des semiconducteurs composés comme l'antimoniure d'indium, où l'on a aussi observé la guérison des paires, moins simple puisqu'il y a différents types de lacunes et d'interstitiels. Nous rappellerons seulement les résultats obtenus par différents auteurs et nous montrerons qu'ils sont cohérents avec le mécanisme de guérison proposé.

I - MECANISME DE GUERISON DE LA PAIRE LACUNE-INTERSTITIEL DANS LE GERMANIUM.

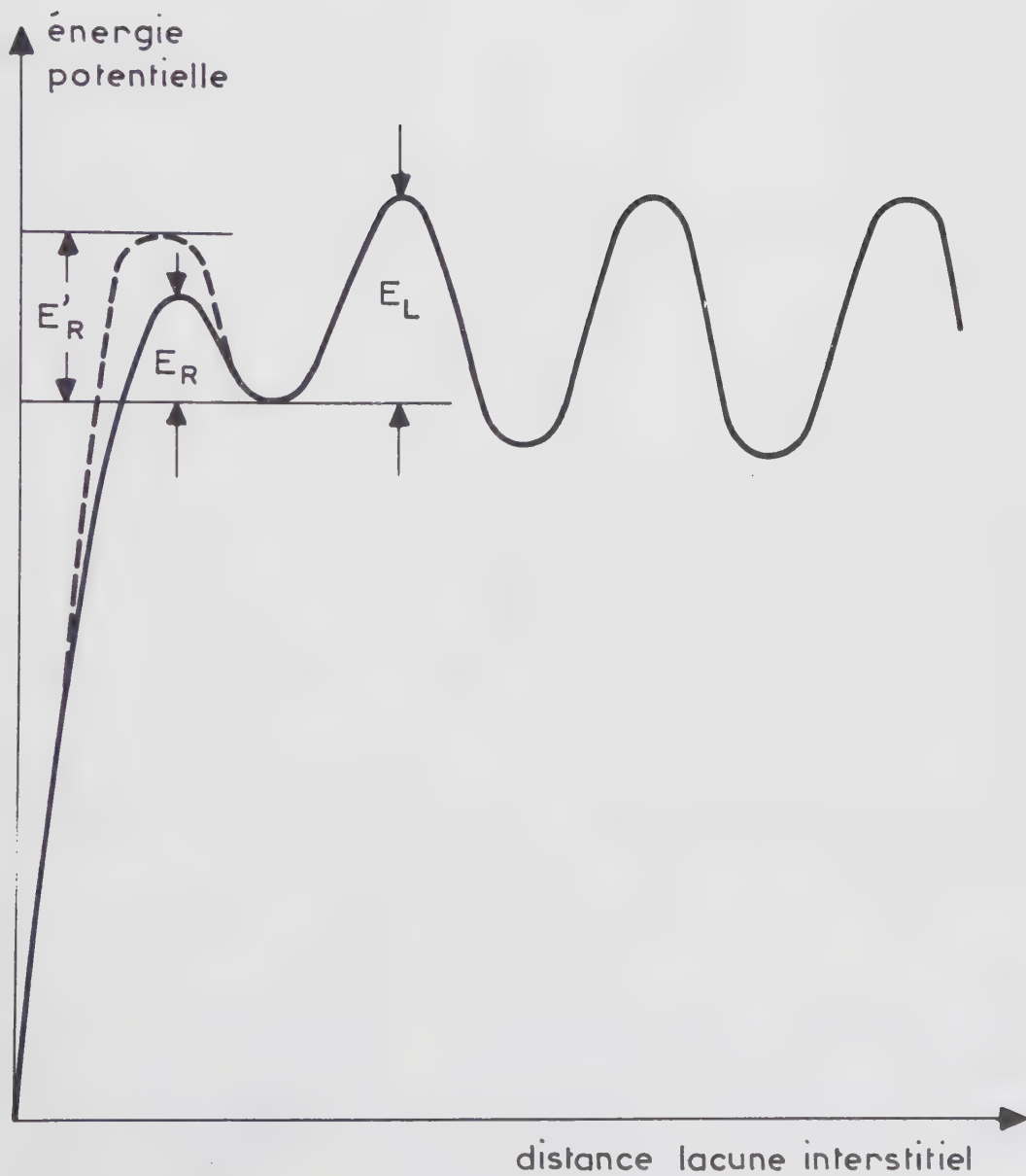
A. Germanium de type n peu dopé.

Dans le germanium de type n peu dopé, l'étape à 65°K correspond à la guérison des paires lacune-interstitiel.

a) Jusqu'à ces dernières années, l'étude de cette étape de guérison avait été entreprise par le groupe de Purdue University (J.W. Mac Kay). La cinétique de la réaction, analysée à l'aide de la guérison isochrone de la conductivité, était caractérisée par une énergie d'activation de 100 meV et une fréquence de saut de 10^3 s^{-1} , en admettant que les éléments des paires créées par l'irradiation (électrons de 1 MeV) restaient très proches et donc que la réaction était du premier ordre. Cette valeur très faible de la fréquence de saut était interprétée par la stabilisation électronique de la paire, suivant le modèle de J.W. Mac Kay^(27,36). Celui-ci est schématisé par la figure 16 qui représente la variation de l'énergie potentielle d'un atome déplacé dans le voisinage d'une

Fig -16

Le modèle de J. W. Mac Kay



lacune (les minima sont les positions interstitielles que l'atome peut occuper). Initialement, un atome déplacé par l'irradiation remplit un site représenté par un minimum peu profond près de la lacune. Dans cette position, il rencontre une barrière de potentiel E_L lorsqu'il s'éloigne de la lacune pour occuper un état stable et une barrière E_R , un peu inférieure à E_L , lorsqu'il se recombine avec la lacune. Un élément (la lacune ou l'interstitiel) peut piéger des électrons (le défaut est accepteur) ; alors, le système devient stable à basse température car l'effet de ces électrons piégés est d'augmenter, de E_R à E'_R , la barrière à la recombinaison. Ces électrons proviennent soit de l'ionisation produite par le faisceau incident, soit des porteurs libres présents dans le cristal. On doit avoir $E'_R > 0,2$ eV, puisqu'une plus petite barrière permettrait la recombinaison à 65°K, sans excitation thermique des électrons piégés. Les valeurs estimées par les barrières énergétiques sont les suivantes⁽²⁷⁾ :

$$E'_R > 0,2 \text{ eV}$$

$$E'_R > E_R > E'_L - 0,1 \text{ eV}$$

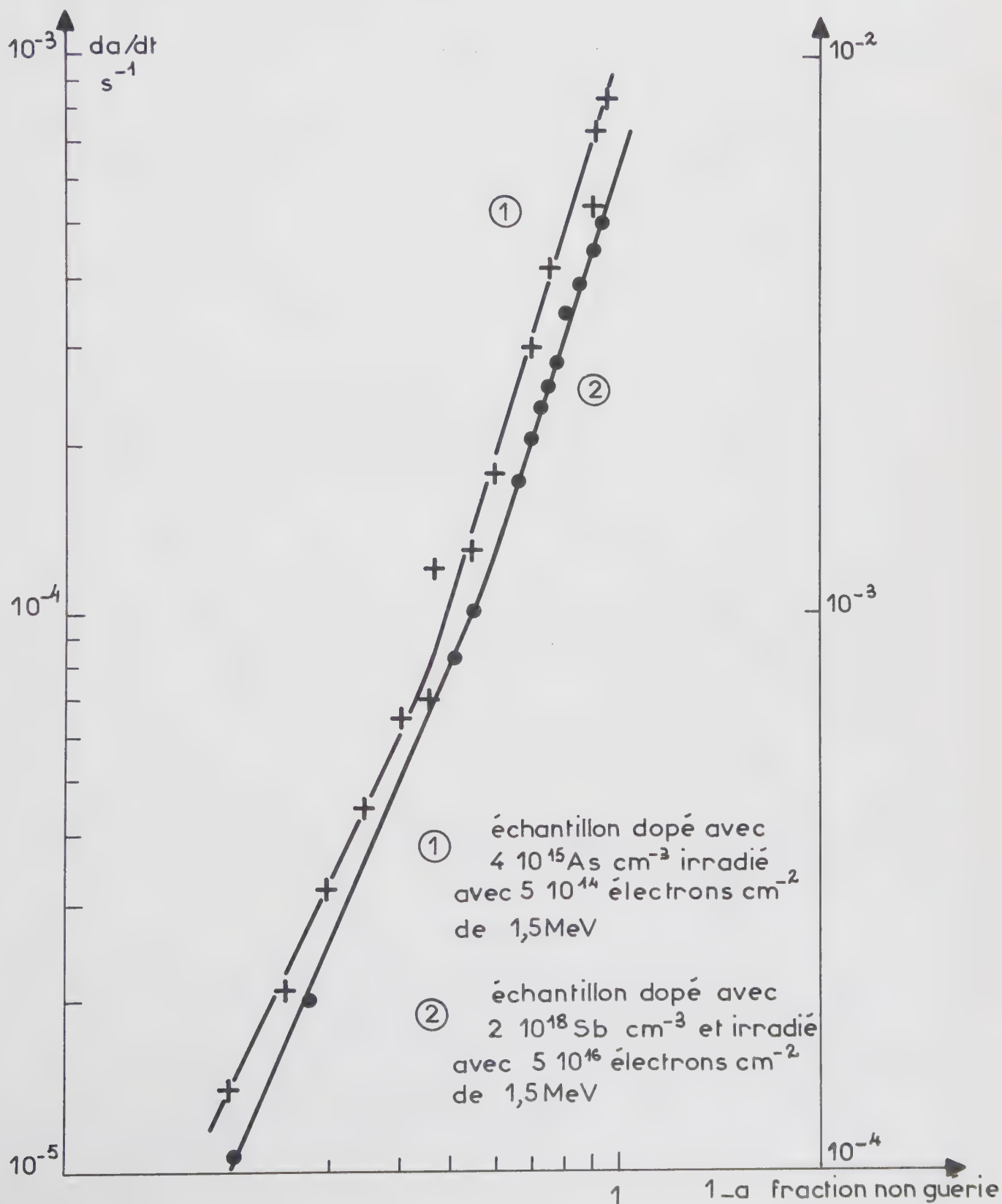
$$E_L - E'_R \approx 0,01 \text{ eV}$$

Le déplacement de l'atome interstitiel de sa position métastable à une position plus stable peut avoir lieu par agitation thermique, ou à cause d'un supplément d'énergie reçu au cours de l'irradiation. Ainsi, le taux de recombinaison est gouverné par une transition électronique et les valeurs des énergies d'activation observées sont les caractéristiques de cette transition, plutôt que celles de l'activation directe de l'interstitiel.

b) En fait, J. Zizine a remarqué^(25,37) qu'on ne peut pas attribuer d'ordre à la cinétique de la réaction comme le montre la figure 17, qui représente $\text{Log } \frac{da}{dt}$ en fonction de $\text{Log } (1 - a)$ (a : fraction guérie). L'ordre de la réaction varie tout au long de celle-ci. La précision d'un tel graphe (dûe en particulier à la difficulté de mesurer la vitesse de réaction en fin de guérison) est trop faible pour que l'on puisse chercher à déterminer un ordre de réaction à un instant donné. J. Zizine a montré que cette réaction, d'après son comportement asymptotique (linéarité de la fraction non guérie avec $1/\sqrt{t}$), s'interprète assez bien comme une recombinaison contrôlée par diffusion de paires "corrélées". (La variation de a avec t , pour des temps longs, est obtenue avec suffisamment

Fig -17

Courbe représentant le logarithme de la fraction non guérie $1-a$ en fonction du logarithme de la dérivée da/dt lors d'un recuit isotherme à $66,3^\circ \text{ K}^{37}$



de précision pour que, bien que la valeur asymptotique de a soit mal connue, l'on puisse distinguer entre une variation de a avec $1/t$ (deuxième ordre) ou avec $1/\sqrt{t}$ (en principe troisième ordre) (figures 18 et 19). On peut voir sur la figure 19 que la réaction deviendrait du deuxième ordre, c'est-à-dire serait caractéristique d'une recombinaison de paires non "corrélées", pour environ $a \approx 0,8$ et ceci quelle que soit la dose d'irradiation (5.10^{14} et 5.10^{16} électrons.cm⁻²). Le fait que la proportion des paires non "corrélées" ne dépende pas de la concentration totale des paires n'est évidemment pas possible.)

En effet, la solution de l'équation de diffusion, qui est :

$$1 - a = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{r_i - r_0/2\sqrt{Dt}} \exp -u^2 du$$

pour une paire i (r_i : distance entre les deux éléments de la paire ; r_0 : rayon de capture pour la recombinaison ; D : coefficient de diffusion) et :

$$1 - a = \int_0^\infty \rho(r_i) dr_i \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{r_i - r_0/2\sqrt{Dt}} \exp -u^2 du$$

pour un ensemble de paires (sans interaction entre elles, c'est-à-dire "corrélées") caractérisées par la distribution en distance $\rho(r_i)$, a le comportement asymptotique suivant :

$$1 - a \approx \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty \rho(r_i) (r_i - r_0) dr_i$$

(L'intégrale est bien définie puisque, du fait de la corrélation, $\rho(r_i)$ tend rapidement vers zéro lorsque r_i croît, pour des temps assez longs tels que $r_i - r_0 \ll 2\sqrt{Dt}$.)

Le tout début d'une isotherme est très difficile à atteindre expérimentalement. Il en résulte que, du point de vue pratique, ce comportement est plus facile à vérifier que celui prédit par T.R. Waite^(38,39) (linéarité de la fraction guérie avec $\sqrt{t}$, lorsque $\sqrt{Dt}$ est très petit devant λr_m , distance moyenne entre paires), qui fait l'hypothèse d'une distribution $\rho(r_i)$ ayant la forme suivante : $\rho(r_i) = K 4\pi r_i^2 \exp -(r/\lambda r_m)^2$ (K : constante de normalisation).

Fig - 18

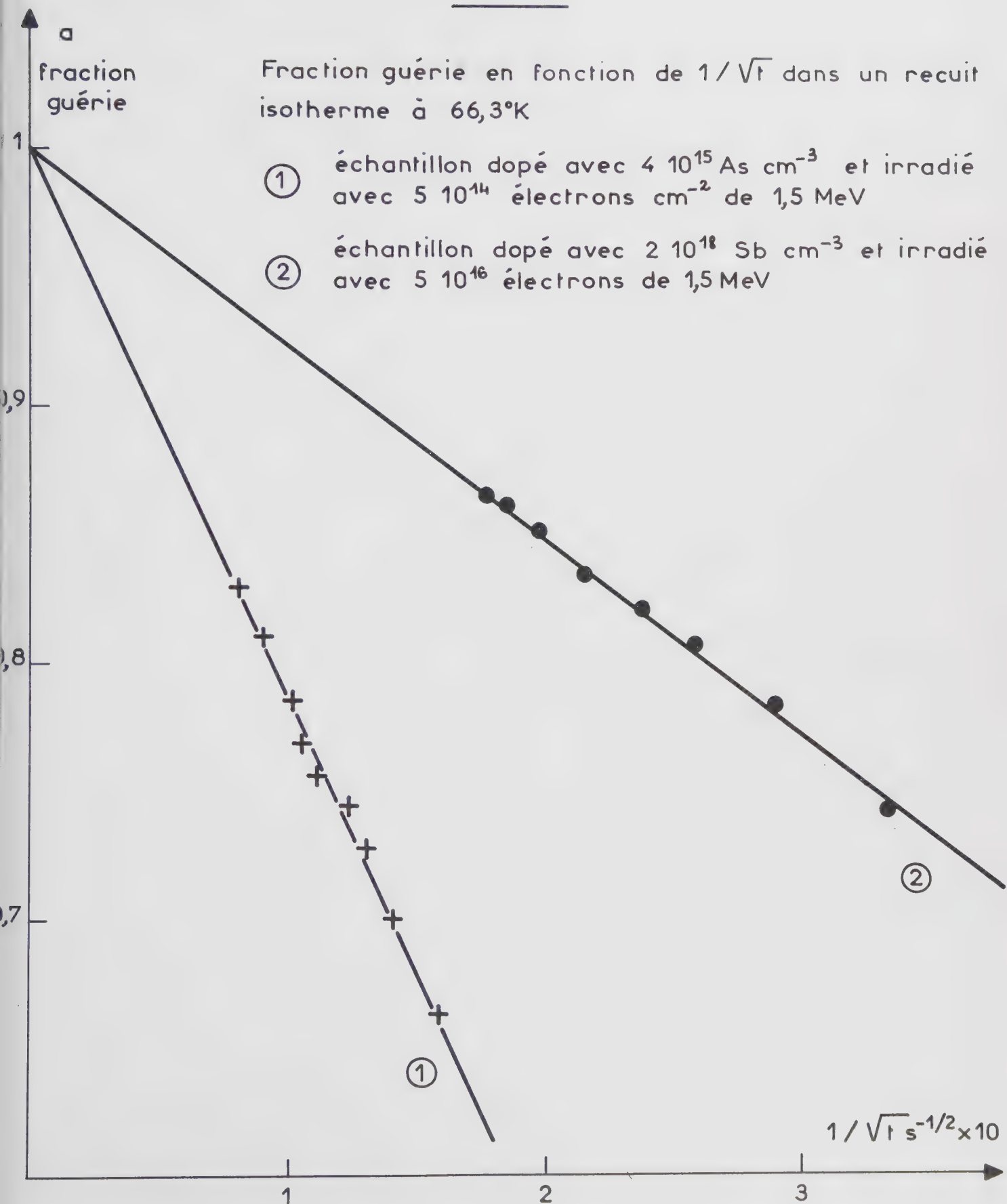
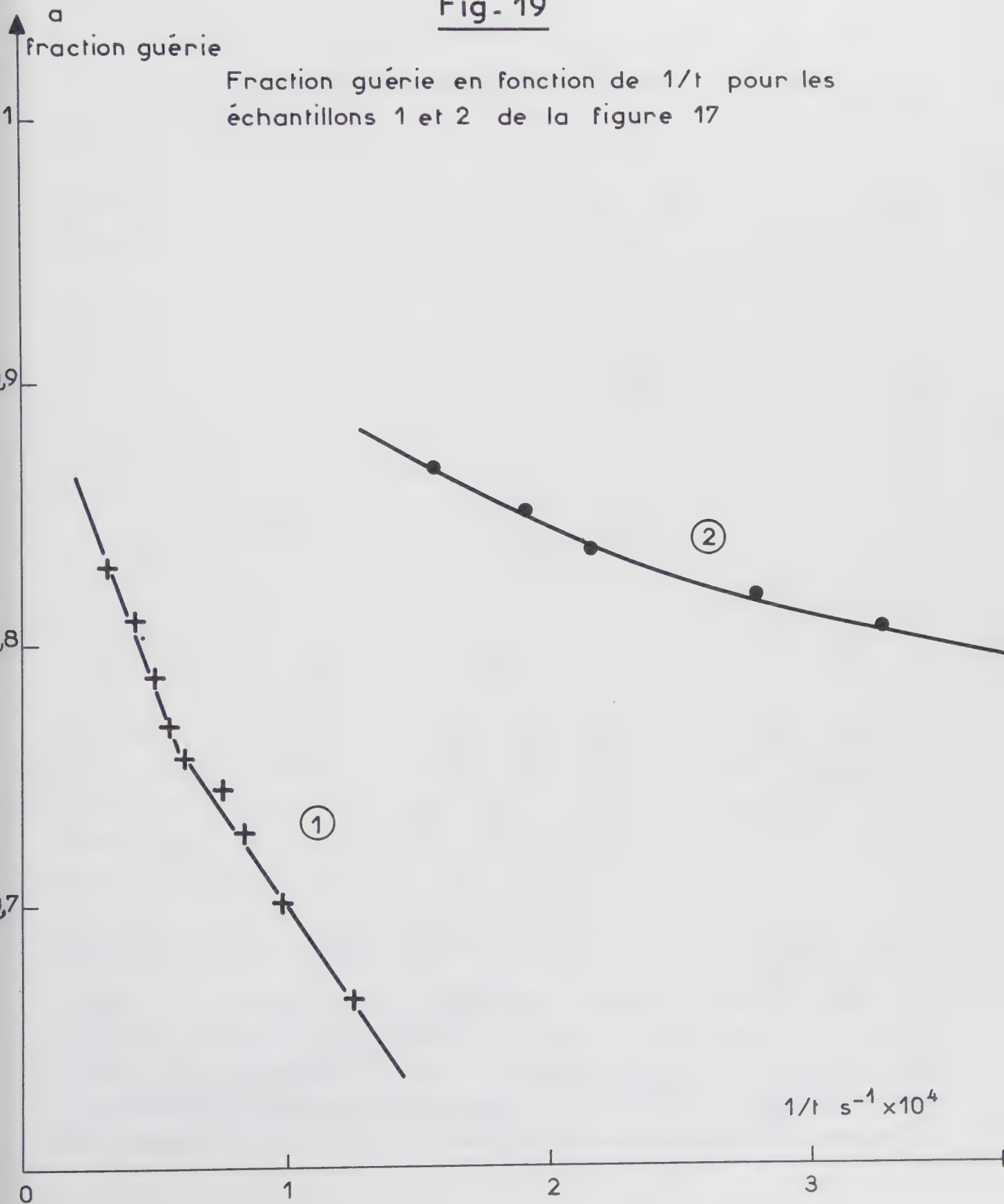


Fig. 19



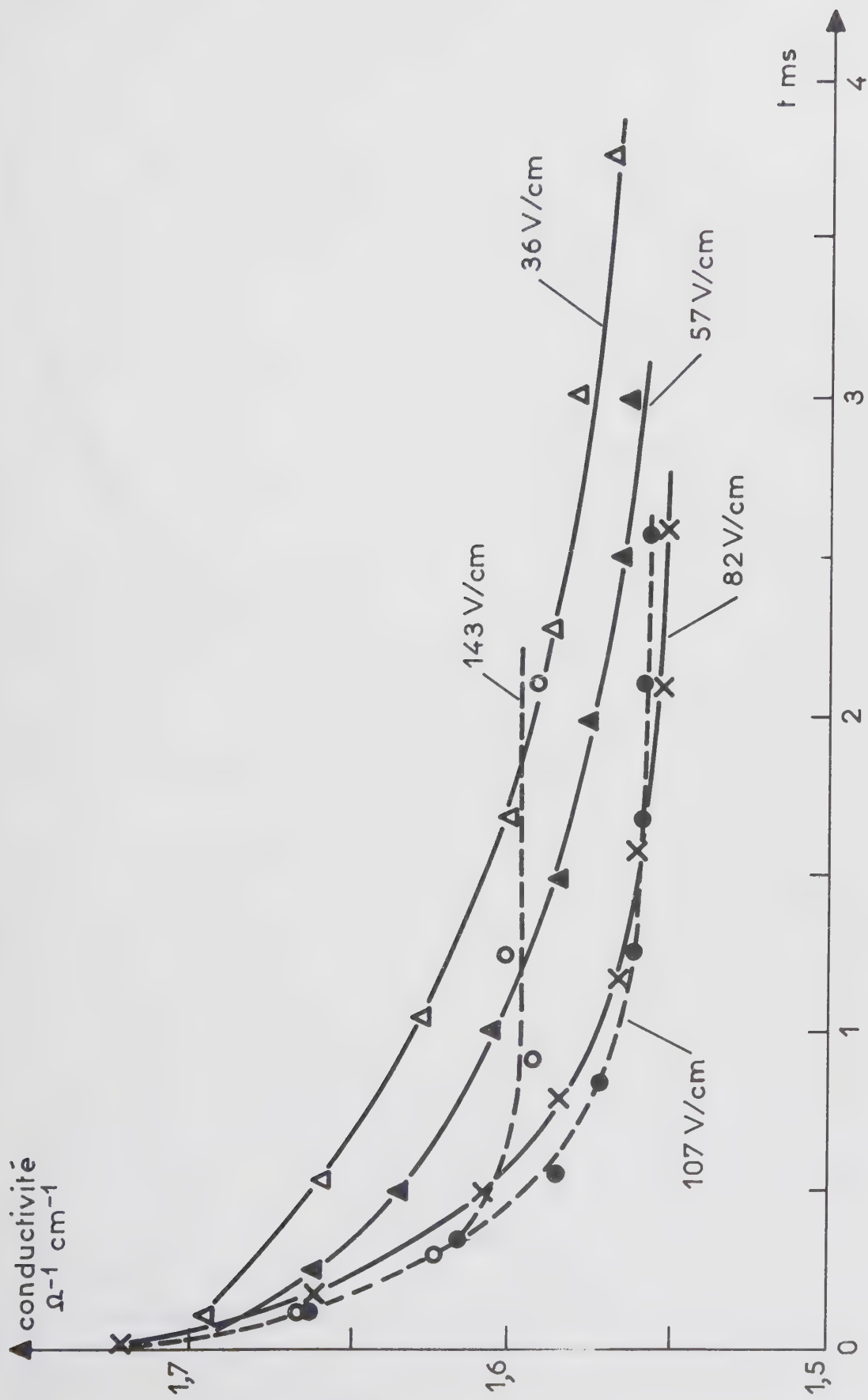
L'énergie d'activation de la réaction vaut : $0,14 \pm 0,01$ eV.

c) Une telle cinétique de guérison convient très bien à la recombinaison des paires lacune-interstitiel qui sont "corrélées" dès leur création. Elle explique le fait que la guérison n'est pas totale à 65°K, puisqu'un certain nombre d'espèces mobiles à cette température vont, au lieu de se recombinaison, diffuser vers des impuretés du cristal et s'y associer. Par contre, un tel mécanisme seul ne peut pas expliquer les phénomènes qui se produisent sous l'action de la lumière^(24,37,40) ni donner une indication sur le comportement du germanium de type p⁽²⁷⁾. En particulier, les expériences de guérison sous lumière montrent que la mobilité ou la stabilité du défaut est fortement influencée par son état de charge. De plus, des expériences de guérison^(41,42,43) rapide autour de 100°K, après des impulsions brèves d'électrons, ont mis en évidence l'existence d'un mécanisme d'excitation électronique du niveau associé au "défaut 65°K".

Une évaluation de la position de ce niveau dans la bande interdite est donnée par les expériences de conductivité en champ fort^(8,44). La figure 20 montre que la conductivité d'un échantillon irradié décroît dans le temps, après une impulsion courte du champ électrique E appliqué, jusqu'à atteindre une valeur finale qui est la même que celle obtenue après un réchauffement à 20°K, ceci tant que le champ E reste inférieur à 107 V/cm. Elle indique aussi que, pour des champs très élevés, il y a un croisement des courbes, donc que la valeur finale est différente, c'est-à-dire que les défauts, aussi bien que les impuretés, sont en partie ionisés. La température des porteurs pour un champ de 100 V/cm est comprise entre 140 et 180°K (suivant la valeur choisie pour le rapport des modes optique et acoustique de diffusion du réseau : respectivement 0,54 et 0,30). Cela permet d'évaluer le niveau d'ionisation associé au défaut : 40 à 80 meV en dessous de la bande de conduction.

Mise en évidence de l'influence de l'excitation du niveau associé au défaut 65°K sur la guérison.

Nous avons entrepris l'étude de l'influence du niveau de Fermi sur la vitesse de guérison. En effet, comme l'a suggéré E. Mitchell, dans l'hypothèse d'un défaut stabilisé par un ou plusieurs électrons, la vitesse de guérison (ou la température de guérison déterminée sur une courbe de guérison isochrone) va dépendre directement de la proportion de défauts remplis, c'est-à-dire du niveau de Fermi E_F ⁽⁴⁵⁾.



Variation de la conductivité pendant le remplissage des "défauts 65°K" par des impulsions de tension.⁸

Fig - 20

Nous avons étudié les échantillons suivants, dopés à l'antimoine :
 $n = 6.10^{16}$, $2,2.10^{15}$, $4,1.10^{14}$, $1,1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Les échantillons sont irradiés à la température de l'hydrogène liquide et guéris par couple de résistivités voisines. Les deux échantillons doivent recevoir la même irradiation car la vitesse de guérison dépend, comme nous le verrons plus loin, de la distance lacune-interstitiel, donc des paramètres d'irradiation (température, temps et intensité d'irradiation) et de la durée de vie τ des trous libres.

Les doses d'irradiation produisent des variations de conductivité de 5 et 50 % environ dans les deux échantillons et les variations du niveau de Fermi dues à l'irradiation sont prises en considération.

Les différences entre les températures de guérison sont respectivement : 0,2, 2,5, 1,1°K. Nous avons constaté que, à la température de guérison T_G , E_F est compris entre 33 et 55 meV en dessous de la bande de conduction, excepté pour l'échantillon le plus dopé. (Le niveau de Fermi, dans l'échantillon le moins dopé, n'a pu être déterminé correctement, la concentration des centres accepteurs n'étant pas connue.) Ce résultat suggère que le "défaut 65°K" guérit lorsque E_F passe sur un niveau que l'on peut estimer à $E_F + 3kT_G$ (c'est-à-dire entre 50 et 70 meV) en-dessous de la bande de conduction.

Ces résultats ont été confirmés (figure 21) par des mesures que nous avons faites sur deux échantillons dopés avec $5,9.10^{15} \text{ As.cm}^{-3}$, l'un d'eux ayant été compensé par diffusion de cuivre, de façon à diminuer la concentration en porteurs ($4,3.10^{15} \text{ électrons.cm}^{-3}$). Aux températures de guérison, décalées de 1°K, le niveau de Fermi passe par la même valeur (33 meV) pour les deux échantillons.

Ce résultat ne peut être qu'approximatif à cause de l'influence de τ : plus l'échantillon est pur, plus τ est grand et plus grande est la distance lacune-interstitiel, de telle sorte que la vitesse de guérison diminue avec la concentration des impuretés donatrices, ce qui a un effet opposé à celui du niveau de Fermi.

Dans le but d'obtenir une confirmation de l'existence de ce niveau, nous avons effectué à 24°K, sur un échantillon dopé à $4,1.10^{14} \text{ Sb.cm}^{-3}$ (irradié à 20°K par $1,8.10^{14} \text{ électrons.cm}^{-2}$), une mesure de la vitesse de guérison en fonction de la longueur d'onde de la lumière illuminant l'échantillon. Le résultat, identique à celui déjà obtenu par I. Arimura⁽⁴⁰⁾, montre que ce sont

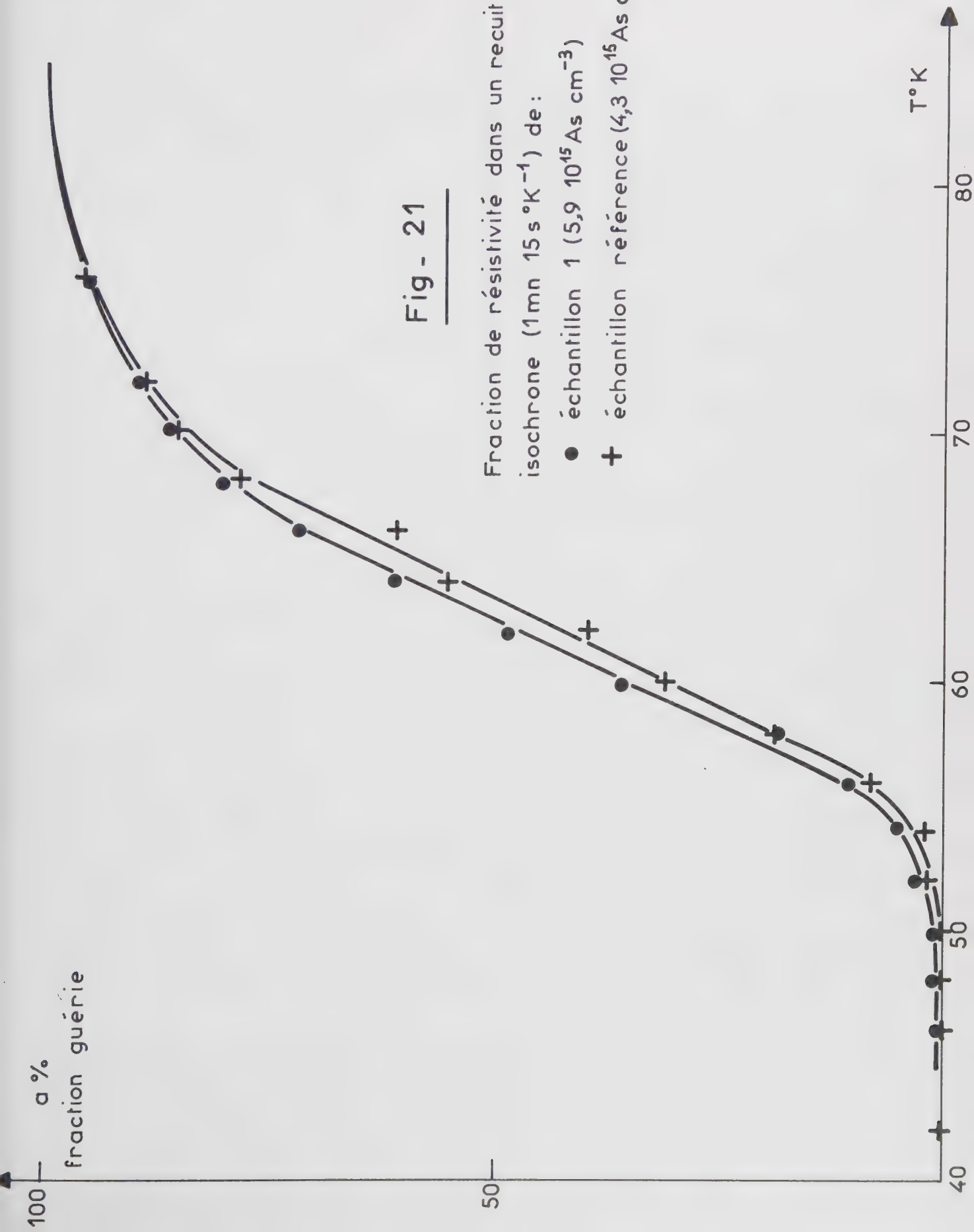


Fig - 21

Fraction de résistivité dans un recuit
isochrone (1mn 15s °K⁻¹) de :

- échantillon 1 (5,9 10¹⁵ As cm⁻³)
- + échantillon référence (4,3 10¹⁵ As cm⁻³)

les trous de la bande de valence qui sont efficaces, puisque la lumière qui a une action correspond au bord de bande et que le nombre des électrons de la bande de conduction est peu modifié par l'illumination. Mais il existe aussi une très faible augmentation du taux de guérison centrée vers $1,87 \mu$ (figure 22) qui pourrait correspondre à un niveau associé au défaut, situé entre 45 et 98 meV en-dessous de la bande de conduction. En fait, nous ne comprenons pas pourquoi cette transition bande de valence-niveau serait possible.

Etude du comportement du défaut sous illumination.

Les expériences de guérison sous lumière ^(25,37,40) ont montré que, sauf à très basse température, le défaut est alors une fois ionisé* et qu'il guérit au voisinage de 27°K. En supposant que la fréquence de saut est celle du réseau ($\gamma = 10^{13} \text{ s}^{-1}$), une réaction du premier ordre, un nombre de sauts égal à 1, l'énergie d'activation associée à cette guérison $E = -kT \text{ Log } \frac{n}{\gamma t}$ doit être de l'ordre de 80 meV, puisque la guérison totale se fait en $t = 10^3 \text{ s}$ à environ $T = 25^\circ\text{K}$.

J. Zizine ^(25,37) a trouvé une énergie beaucoup plus faible : 40 meV. Cela s'explique par le fait que, dans ces expériences, l'intensité lumineuse est trop faible pour que tous les défauts puissent piéger un trou simultanément, ce qui fait que l'énergie d'activation apparente est plus faible que l'énergie d'activation réelle. L'expérience décrite par la figure 23 illustre ce fait.

Nous avons aussi observé (figure 24) que, au moins au début de la réaction, la vitesse de guérison da/dt (a : fraction guérie) sous lumière est pratiquement homothétique à la variation de résistivité due à l'illumination (cette variation de résistivité est proportionnelle au nombre de défauts ionisés, tant que tous les défauts n'ont pas piégé un trou).

Nous avons donc repris la mesure de l'énergie d'activation sous lumière avec une lumière très intense. On a fait cette détermination à partir du rapport des fractions guéries dans des portions d'isothermes de temps égaux (à 20,5 et

* Nous entendons par défaut une fois, deux fois ionisé un défaut ayant perdu un, deux électrons (ou piégé un, deux trous), sans préciser son état de charge effectif à l'équilibre.

Fig. 22 — Fraction guérie pour un temps d'exposition donné
à une lumière, d'intensité constante, de longueur
d'onde λ

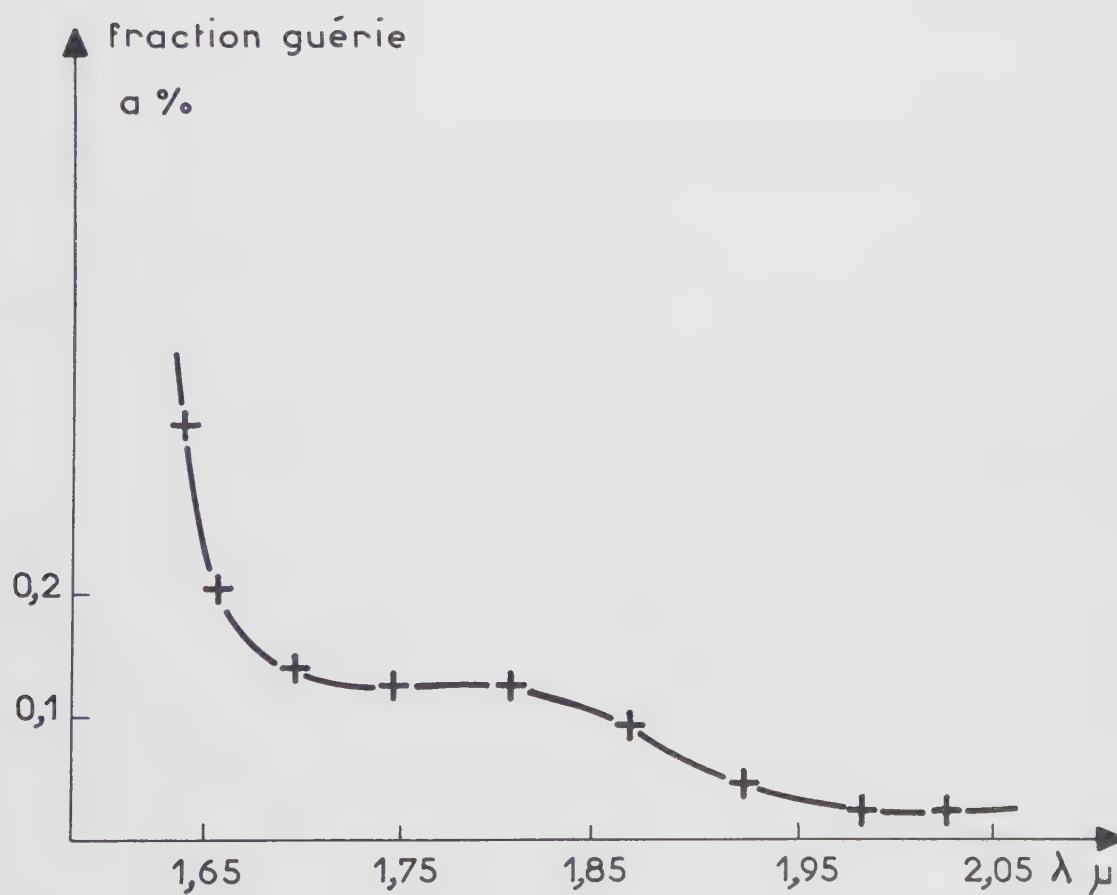
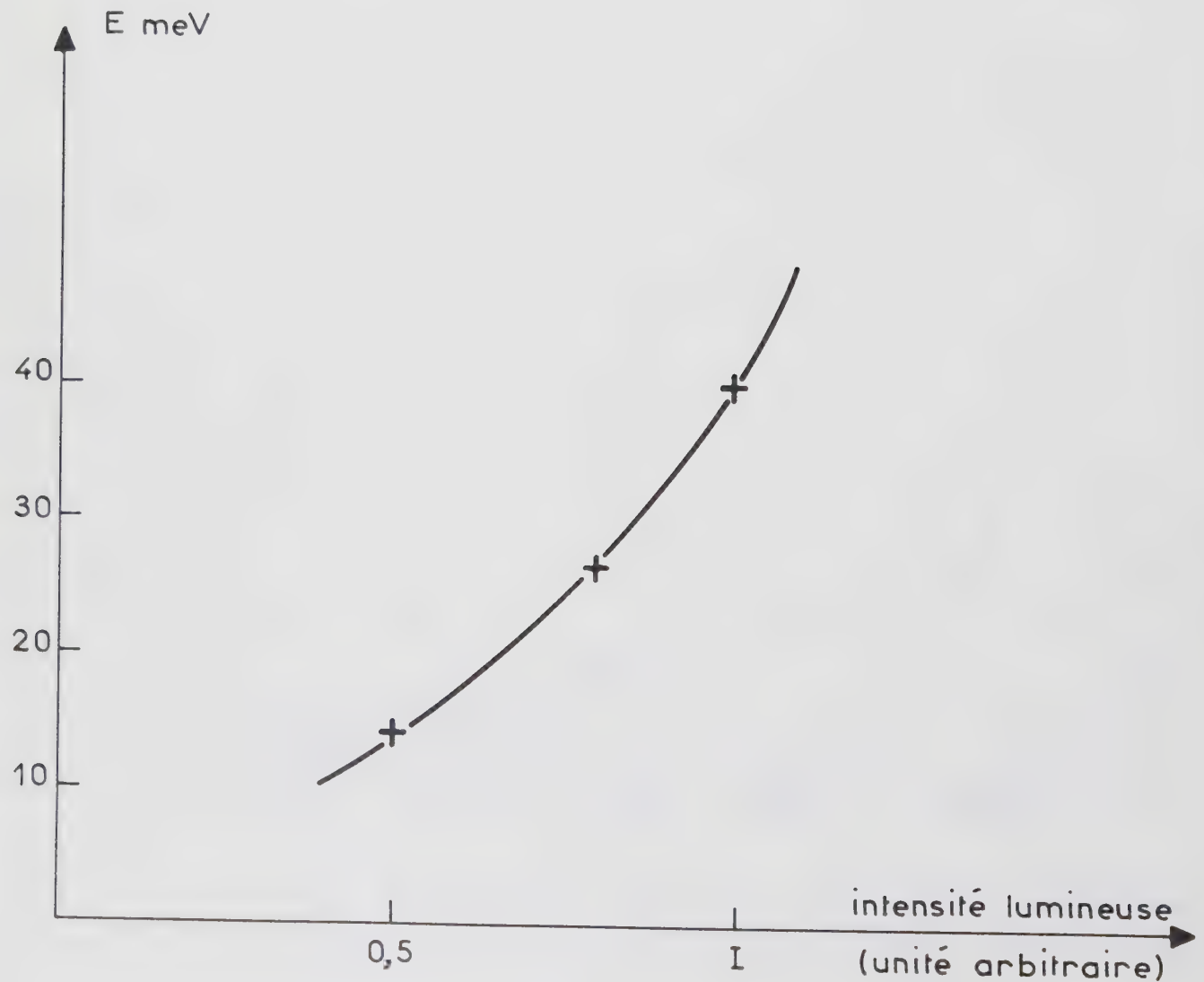
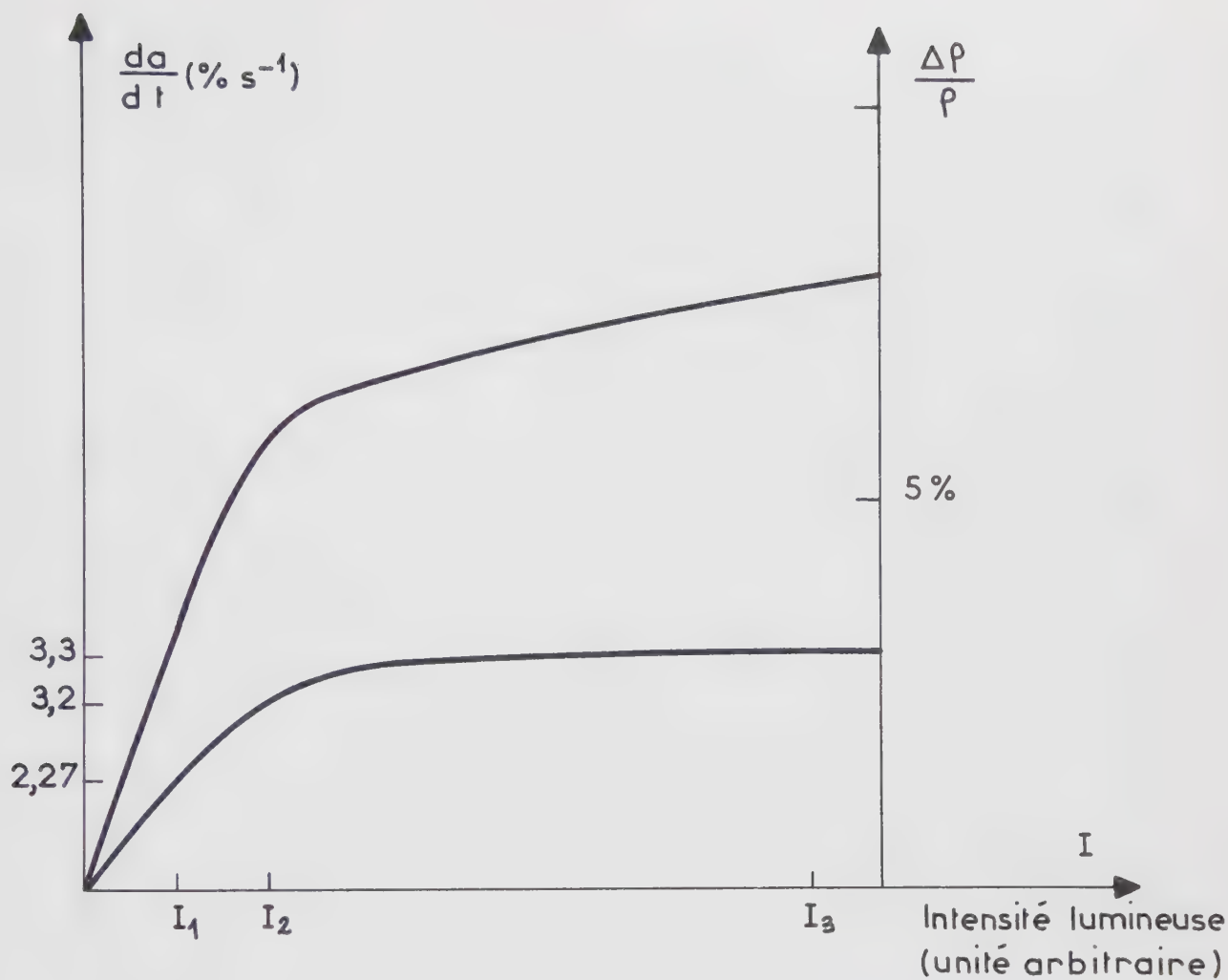


Fig- 23

Energie d'activation pour la guérison à 27°K en fonction de l'intensité de la lumière filtrée, mesurée sur un échantillon dopé avec $3,5 \cdot 10^{13}$ électrons cm^{-2} à 20°K





Variation de la résistivité et de la fraction guérie à 20°K en fonction de l'intensité lumineuse, pour un échantillon dopé avec $2 \cdot 10^{14} \text{ Sb cm}^3$ et irradié avec $10^{14} \text{ électrons cm}^{-2}$

Fig - 24

29°K sur un échantillon dopé avec $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Sb.cm}^{-3}$, irradié à 20°K par $0,8 \cdot 10^{14}$ électrons. cm^{-2}). Il est apparu que, au tout début de la réaction, l'énergie d'activation vaut $70 \pm 15 \text{ meV}$, mais qu'elle diminue assez vite (elle tombe à environ 50 meV après 5 minutes à 20,5°K, et 5 minutes à 29°K).

Nous avons de plus observé que dans ces conditions, le comportement asymptotique de la guérison reste qualitativement le même : il y a linéarité de la fraction guérie avec $1/\sqrt{t}$ (figure 25).

Le mécanisme d'excitation électronique.

Le fait que la vitesse de réaction dépende de la concentration en porteurs libres implique que l'état d'énergie concerné par cette excitation se trouve en équilibre statistique avec la bande de conduction, donc que le temps de transition entre ce niveau et la bande de conduction est court devant le temps moyen de réaction. Dans ces conditions, l'énergie d'activation du processus est la somme de l'énergie d'excitation électronique et de l'énergie d'activation pour la guérison du défaut excité (la démonstration est donnée dans l'annexe 3).

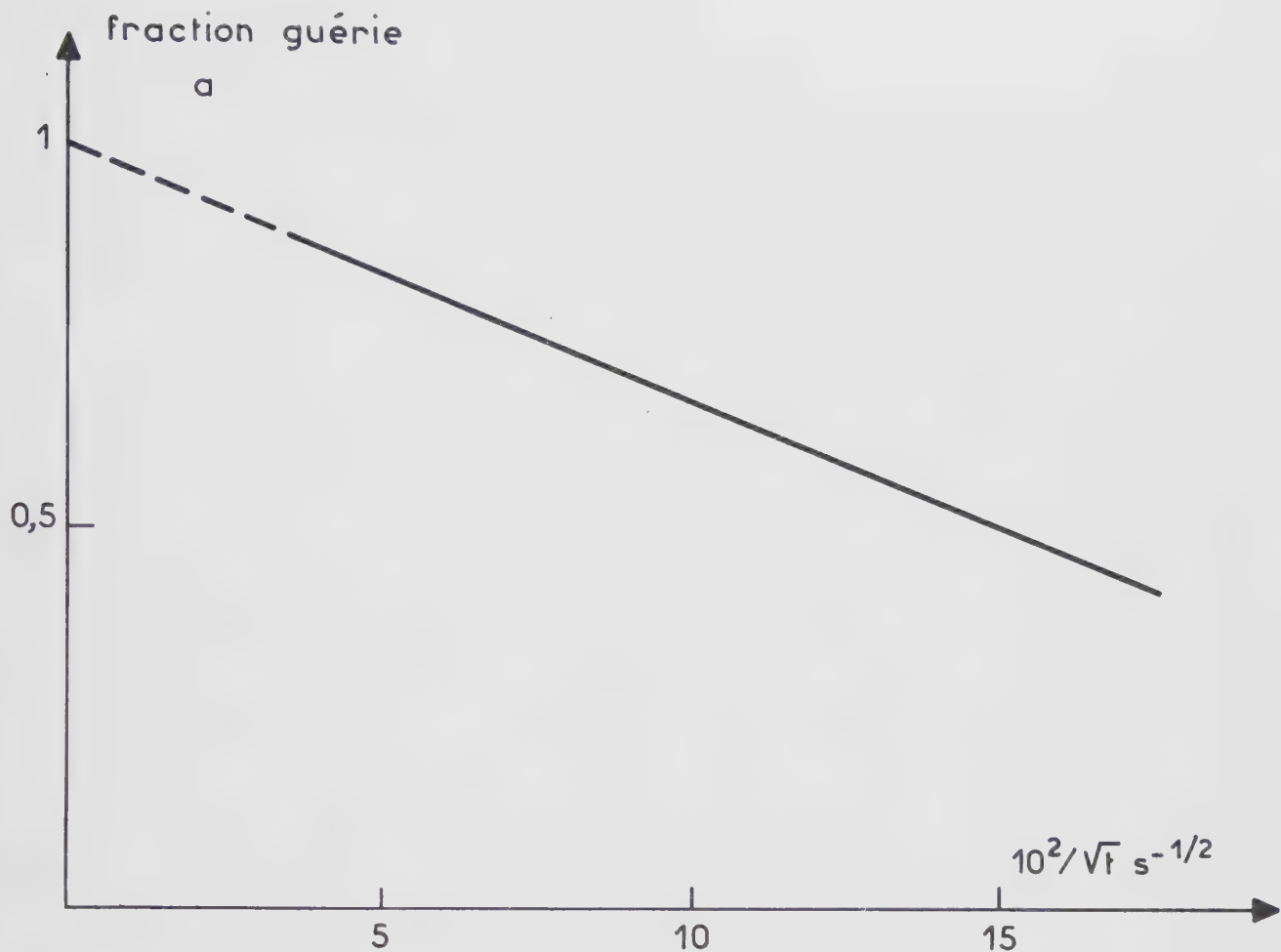
On constate que la différence des énergies d'activation des deux réactions à 27 et 65°K : $70 \pm 25 \text{ meV}$ correspond pratiquement à la valeur trouvée pour le niveau électronique associé au "défaut 65°K".

Conclusion.

L'ensemble de ces résultats montre que, dans le germanium de type n peu dopé, la guérison du défaut 65°K est gouvernée par un processus électronique : entre 60 et 65°K (lorsque le niveau de Fermi passe au voisinage du niveau associé au défaut), l'un des éléments du défaut perd un électron par excitation thermique, ce qui rend possible la guérison. Cette guérison peut avoir lieu vers 27°K, lorsque cet élément est ionisé artificiellement (par la lumière ou un rayonnement γ). Elle a lieu par diffusion, soit que l'un des éléments devienne mobile par ionisation, soit que l'élément qui est déjà mobile puisse s'annihiler sur l'élément fixe lorsque la barrière à la recombinaison est abaissée par l'ionisation.

B. Germanium de type n très dopé.

Dès que le dopage atteint plusieurs $10^{15} \text{ impuretés.cm}^{-3}$, le mécanisme d'excitation électronique ne peut plus avoir lieu puisque le niveau de Fermi reste plus



Fraction guérie en fonction de $t^{-1/2}$ pour un échantillon dopé avec $5 \cdot 10^{13} \text{ Sb cm}^{-3}$ irradié avec $3,5 \cdot 10^{13} \text{ électrons cm}^{-3}$ et guéri sous lumière à 21°K

Fig. 25

haut dans la bande interdite que le niveau associé au défaut. Le défaut guérit alors à température fixe (65°K), quel que soit le dopage. Pourtant, nous avons constaté, dans un échantillon dopé avec $5.10^{16} \text{ Sb.cm}^{-3}$, que le mécanisme reste valable en guérissant une partie des défauts sous lumière. Dans des échantillons beaucoup plus dopés (10^{17} à $10^{18} \text{ impuretés.cm}^{-3}$), nous avons vérifié que la guérison sous lumière n'est plus possible car la durée de vie des trous libres est alors très courte et, l'intensité de la lumière étant faible, le nombre de défauts ionisés reste négligeable. Dans ces conditions, la guérison à 65°K est celle du défaut non ionisé, sa mobilité étant induite thermiquement à cette température.

Cas du défaut 35°K .

Nous avons interprété le défaut 35°K , qui apparaît dans les échantillons très dopés, comme étant une paire lacune-"interstitiel d'impureté". La cinétique de guérison de cette étape est qualitativement la même que celle de l'étape à 65°K (figures 26 et 27). On a donc affaire avec un mécanisme de guérison par diffusion analogue à celui de l'étape à 65°K , bien que l'énergie d'activation soit très différente : $50 \pm 10 \text{ meV}$. La faible valeur de cette énergie d'activation peut s'expliquer en admettant que l'état de charge de l'interstitiel d'impureté est différent de celui de l'interstitiel de germanium, ce qui pourrait rendre la barrière à la recombinaison attractive au lieu de répulsive, réduisant l'énergie d'activation apparente.

C. L'élément mobile dans les étapes de guérison.

La mobilité de l'interstitiel sous irradiation à la température de l'hélium liquide est nécessaire pour l'interprétation de la formation de l'étape à 35°K ainsi que de la guérison par diffusion des étapes à 35°K et 65°K . L'interstitiel n'est plus mobile après irradiation, à la même température ou même à plus haute température.

Nous l'avons vérifié : un échantillon peu dopé ($5,6.10^{14} \text{ As.cm}^{-3}$) irradié à température inférieure à 10°K avec $2.10^{14} \text{ électrons.cm}^{-2}$ de $1,5 \text{ MeV}$ a été conservé dans le noir à 40°K environ pendant 20 heures. Nous n'avons pas observé de guérison et la guérison totale à 70°K (50 %) était la même que pour un échantillon identique irradié dans les mêmes conditions et guéri immédiatement. Le

Fig - 26

Log. (1-a) en fonction de log.t dans une guérison isochrone

- à 72°K d'un échantillon dopé avec 3×10^{16} Sb cm^{-3} et irradié avec 6×10^{15} électrons cm^{-2} de 1,5 MeV
- + à 34,6°K d'un échantillon dopé avec 10^{18} As cm^{-3} et irradié avec $4,3 \times 10^{16}$ électrons cm^{-2} de 1,5 MeV

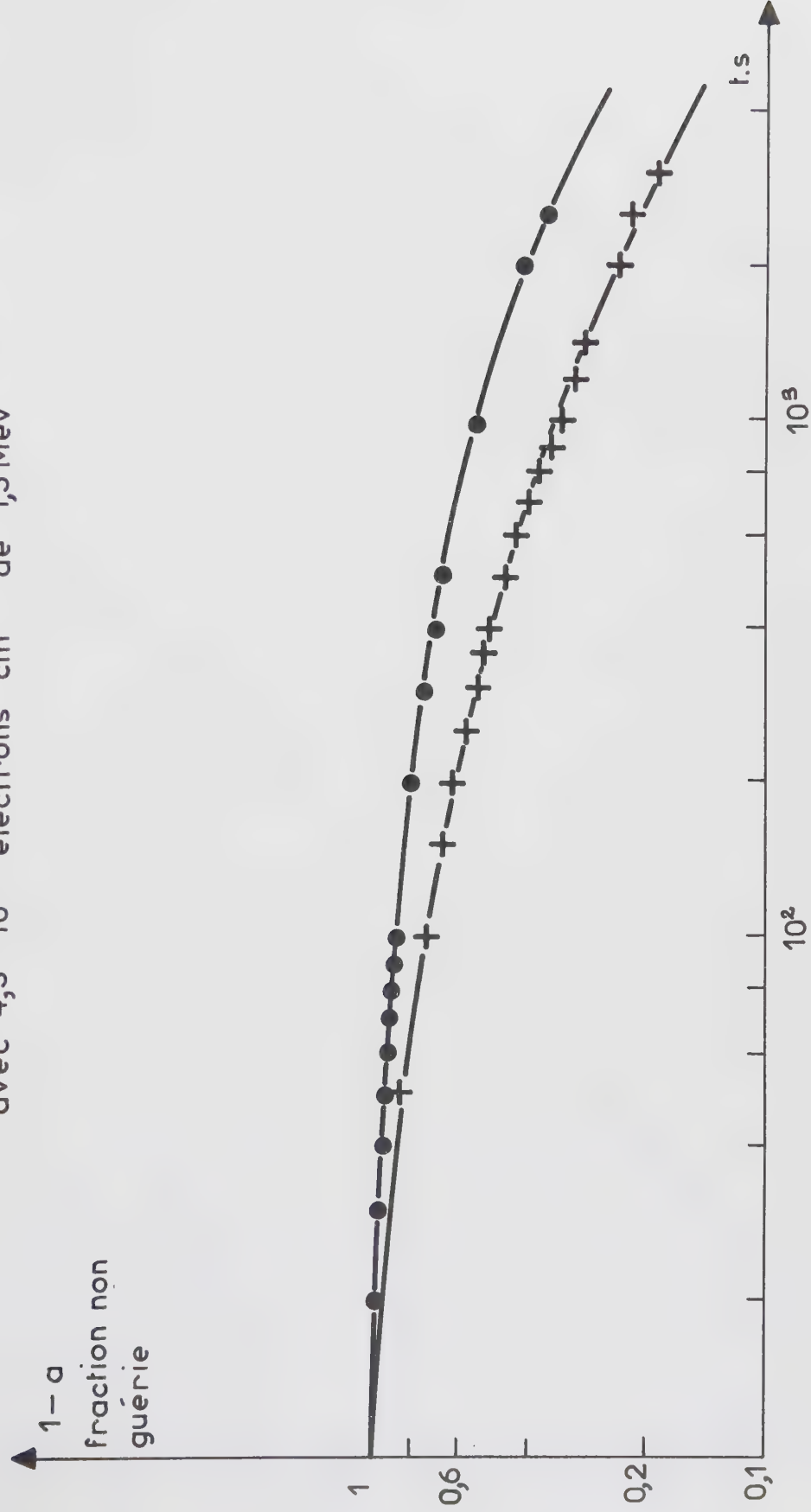
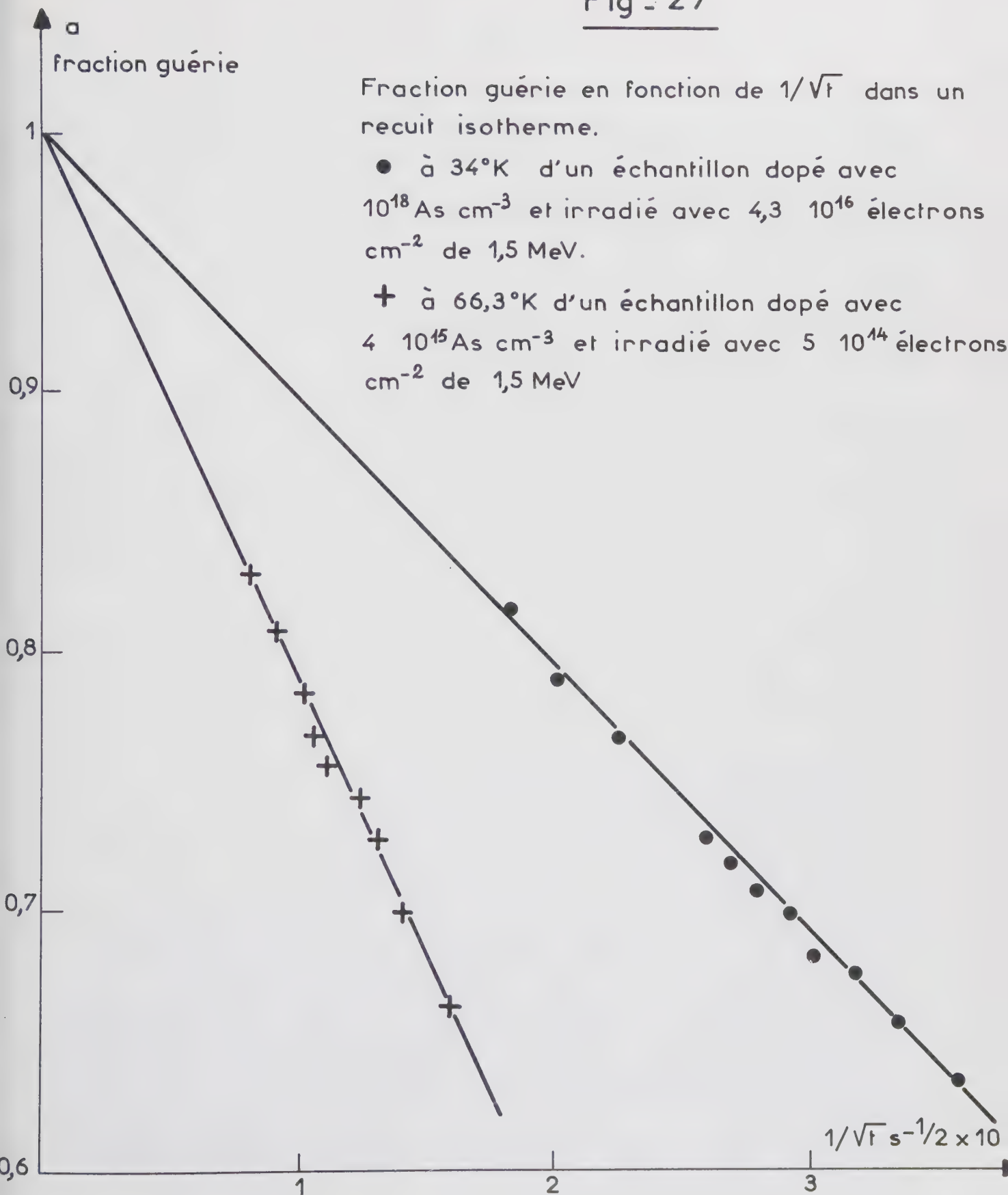


Fig - 27



temps de demi-guérison, caractéristique de la distance lacune-interstitiel, était le même pour les deux échantillons. Si l'interstitiel était mobile à cette température, on aurait observé une guérison partielle ; si la recombinaison était limitée par une barrière de potentiel, nous aurions observé un temps de demi-guérison plus grand que dans le cas de l'échantillon guéri immédiatement. Nous avons utilisé la même procédure dans un échantillon fortement dopé (un échantillon dopé avec 10^{18} As.cm⁻³ irradié avec 5.10^{16} électrons.cm⁻² de 1,5 MeV et conservé à 19°K pendant 16 heures) avec le même résultat.

Ce résultat implique que la mobilité de l'interstitiel est gouvernée par son état de charge. Nous ne pensons pas que l'autre interprétation, celle d'un interstitiel mobile mais restant dans le voisinage de sa lacune parce que piégé par un puits de potentiel créé par une répulsion électrostatique et une attraction due aux déformations du réseau, soit possible parce que nous croyons les distortions de réseau négligeables pour de grandes distances lacune-interstitiel, telles que 50 Å. (Dans un échantillon dopé avec 10^{18} As.cm⁻³ et irradié avec 5.10^{16} électrons.cm⁻² de 1,5 MeV, approximativement 25 % des paires produites par irradiation donnent lieu à des "défauts 35°K". Dans le dernier chapitre, nous montrons qu'une condition de corrélation raisonnable suggère que pour ces paires, la distance lacune-interstitiel après irradiation est au moins 50 Å, c'est-à-dire la moitié de la distance inter-impuretés.)

Une mobilité de défaut dépendant de son état de charge n'est pas surprenante. Dans le silicium, par exemple, la lacune guérit à des températures différentes suivant son état de charge⁽³³⁾. Nous expliquons ainsi la guérison à très basse température, sous illumination, observée dans un échantillon très peu dopé : un échantillon contenant 2.10^{14} Sb.cm⁻³ irradié avec quelques 10^{13} électrons.cm⁻² de 700 KeV a guéri en 10 heures à 4,5°K en présence d'une lumière filtrée par du germanium⁽⁴⁰⁾. A cette température, dans un tel échantillon, la concentration d'équilibre des porteurs libres est négligeable devant la concentration des paires électron-trou créées par l'illumination et le défaut peut perdre ses deux électrons (la vitesse de capture des trous par le centre étant plus grande que la vitesse de capture des électrons) ; dans cet état de charge, probablement le même que pendant l'irradiation, l'interstitiel est mobile et la guérison peut se produire.

La guérison à 4,5°K serait donc due à la mobilité de l'interstitiel deux fois ionisé (nous le notons I_2). De la même manière, la guérison à 27°K serait due à la mobilité de l'interstitiel une fois ionisé (I_1).

La guérison de l'étape à 35°K se produit grâce à la mobilité de l'interstitiel d'impureté, puisque la lacune reste dans le même état au moins jusqu'à 65°K. Enfin, le mécanisme d'excitation électronique montre que la guérison de l'étape à 65°K doit être due à la mobilité de l'interstitiel non ionisé (I).

Nous avons essayé de vérifier ces conclusions en étudiant la guérison isochrone d'échantillons irradiés probablement dopés au cuivre, comme cela est suggéré par le travail de A. Hiraki⁽⁴⁶⁾. Le cuivre est choisi comme impureté-test parce que, étant triple accepteur en position substitutionnelle⁽⁴⁷⁾ et simple donneur en position interstitielle⁽⁴⁸⁾, le déplacement d'un atome de cuivre d'une position substitutionnelle à une position interstitielle, ou vice-versa, peut être facilement détecté par des méthodes de mesure électriques.

Nous avons étudié deux échantillons :

- l'échantillon 1 contenant $5,9 \cdot 10^{15} \text{ As.cm}^{-3}$, dans lequel nous avons ajouté, par diffusion à 640°C (sous vide) pendant 26 heures, $5,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ atomes de cuivre. L'échantillon a été maintenu à 300°C pendant 15 heures pour enlever tous les atomes de cuivre interstitiels. Après diffusion, la concentration électronique de l'échantillon était $4,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;
- l'échantillon 2 contenant $10^{18} \text{ As.cm}^{-3}$. Le cuivre a été ajouté par une diffusion à 800°C pendant 15 heures, suivie d'un recuit à 300°C pendant 15 heures. Après diffusion, la concentration électronique était $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

L'échantillon 1 a été irradié avec $1,5 \cdot 10^{15} \text{ électrons.cm}^{-2}$ de 1,5 MeV à 10°K ; nous avons utilisé la méthode de mesure de résistivité comparative (avec un échantillon identique non diffusé). Pour ces deux échantillons, nous avons trouvé des taux de création égaux : étant donné la précision des mesures, moins de 5 % d'atomes de cuivre ont donc pu être déplacés en position interstitielle. Nous avons observé que, dans une guérison isochrone jusqu'à 90°K, le cuivre ne joue pratiquement aucun rôle (figure 19). Ces courbes isochrones illustrent l'influence du niveau de Fermi sur la guérison, telle que nous l'avons décrite précédemment.

Nous n'avons pas pu utiliser une mesure comparative pour l'étude de

l'échantillon 2 qui, à la température de référence (environ 15°K) reste trop résistant, ce qui ne permet pas non plus une forte dose d'irradiation. L'échantillon a été irradié plusieurs fois avec $2,9 \cdot 10^{14}$ électrons.cm⁻² de 1,5 MeV. Nous avons obtenu le même résultat qu'avec l'échantillon 1 (figure 28) : il n'y a pas de guérison "inverse" à 90°K.

Dans le cas de l'échantillon 1, le résultat s'explique aisément : la concentration en cuivre, encore plus faible que la concentration en impureté, est telle que la distance moyenne entre deux atomes de cuivre, comme la distance moyenne inter-impuretés, est grande devant la distance lacune-interstitiel. Il n'y a donc pas d'interaction possible entre interstitiels et atomes de cuivre ou d'impureté. Il semble qu'il en soit de même dans le cas de l'échantillon 2 : probablement à cause de la faible dose d'irradiation et de la très courte durée de vie des trous libres, on n'observe pas la création de "défauts 35°K".

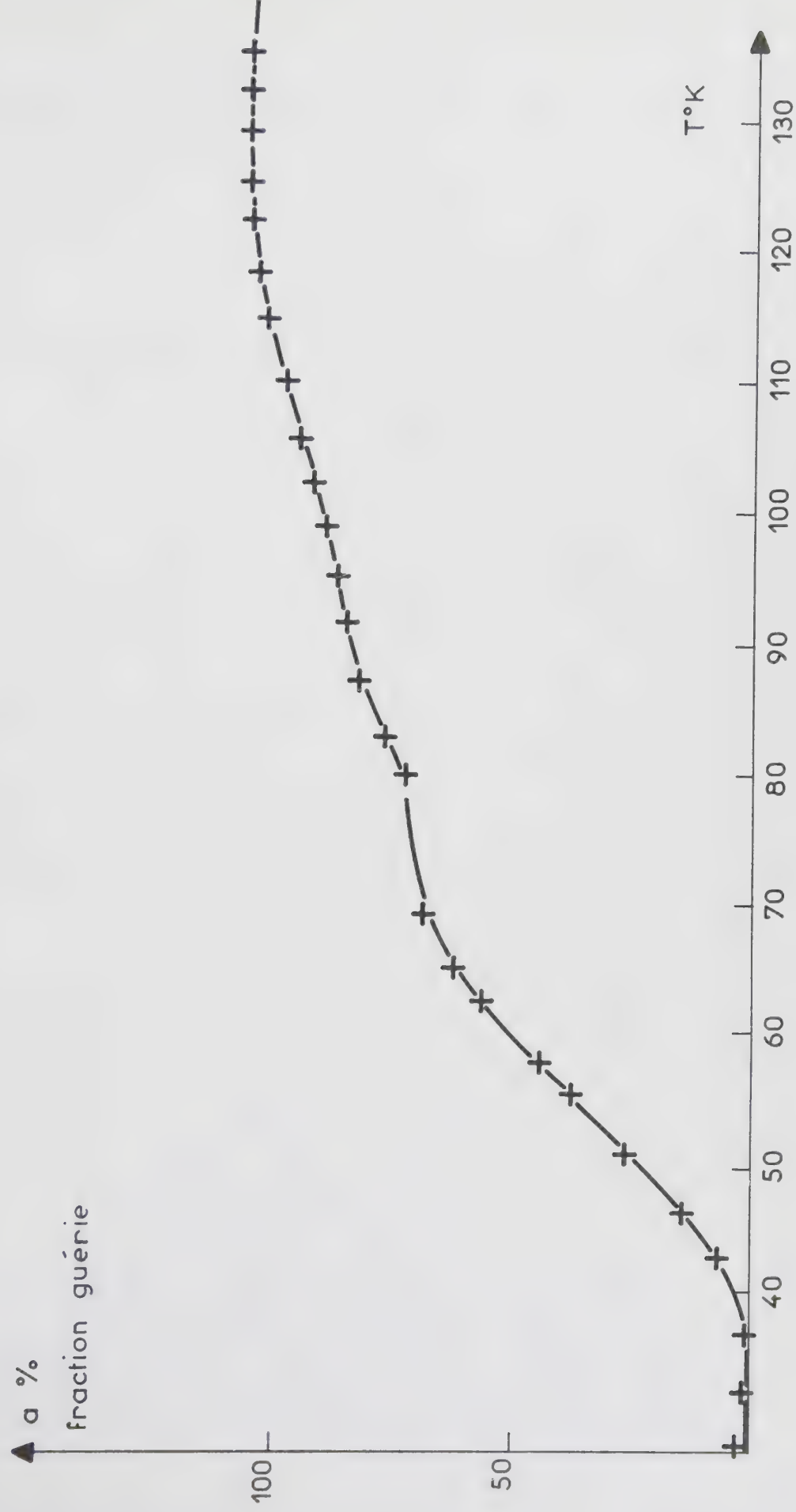
Dans les expériences de A. Hiraki⁽⁴⁶⁾ (figure 29), la température d'irradiation est celle de l'azote liquide. A cette température, pour laquelle le taux de création est encore 0,6 cm⁻¹, la mobilité de l'interstitiel est grande, ce qui fait que ceux qui ne recombinent pas avec leur lacune peuvent interagir avec les atomes de cuivre, les déplaçant en position interstitielle. A partir de 90°K, nous avons observé dans les mêmes conditions, comme A. Hiraki, une "guérison inverse" suggérant que les atomes de cuivre interstitiel reviennent en position substitutionnelle, par interaction avec les lacunes mobiles. Puisque nous avons interprété les étapes de guérison avant 90°K par la mobilité de l'interstitiel, nous pouvons conclure - l'étape à 90°K existant aussi en l'absence de cuivre dans l'échantillon - que cette étape de guérison est bien due à la mobilité de la lacune.

Cette interprétation est en accord avec les expériences de R.E. Whan⁽⁴⁹⁾ qui voit apparaître, après recuit à 73°K d'un échantillon de 0,08 Ω.cm contenant 10¹⁷ atomes d'oxygène et irradié à 25°K par 4.10¹⁷ électrons.cm⁻², des pics d'absorption infrarouge à 719 et 736 cm⁻¹, lesquels disparaissent vers 150°K pour donner lieu à un nouveau pic (620 cm⁻¹) associé au centre A (lacune-oxygène) (figures 30 et 31) ; l'apparition de ces pics peut donc être reliée à la mobilité de la lacune.

L'énergie d'activation de l'étape à 90°K est environ 0,20 eV.

Fig - 28

Fraction de résistivité guérie dans un recuit isochrone ($1 \text{ mn } ^\circ\text{K}^{-1}$)
de l'échantillon 2.



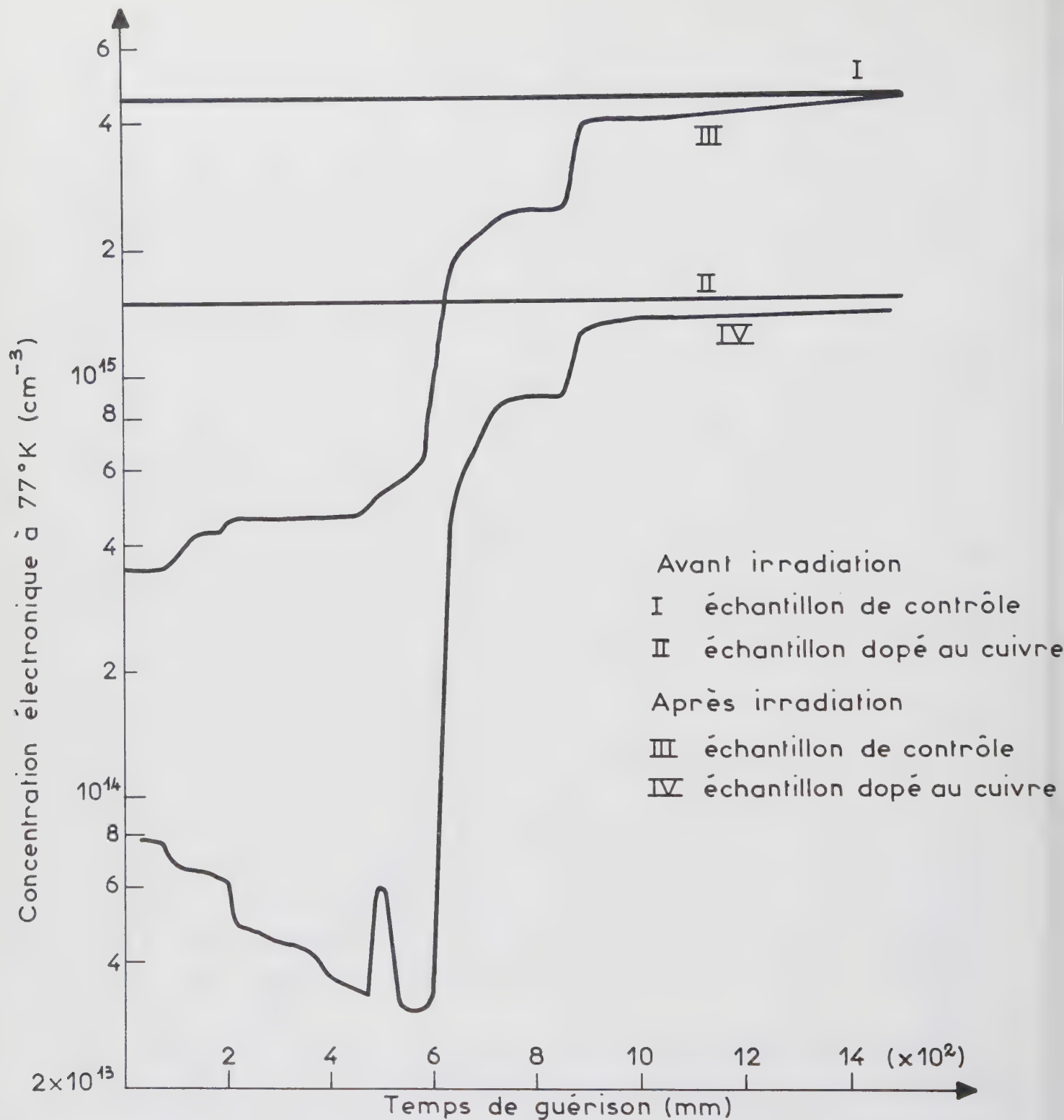


Fig. 29

Variation de la concentration électronique, mesurée à 77°K en fonction de la température de guérison de l'échantillon de contrôle ($4,5 \cdot 10^{15} \text{ Sb cm}^{-3}$) et de l'échantillon dopé au cuivre ($1,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) de germanium irradié à 77°K avec des électrons de 1,6 MeV ⁴⁶

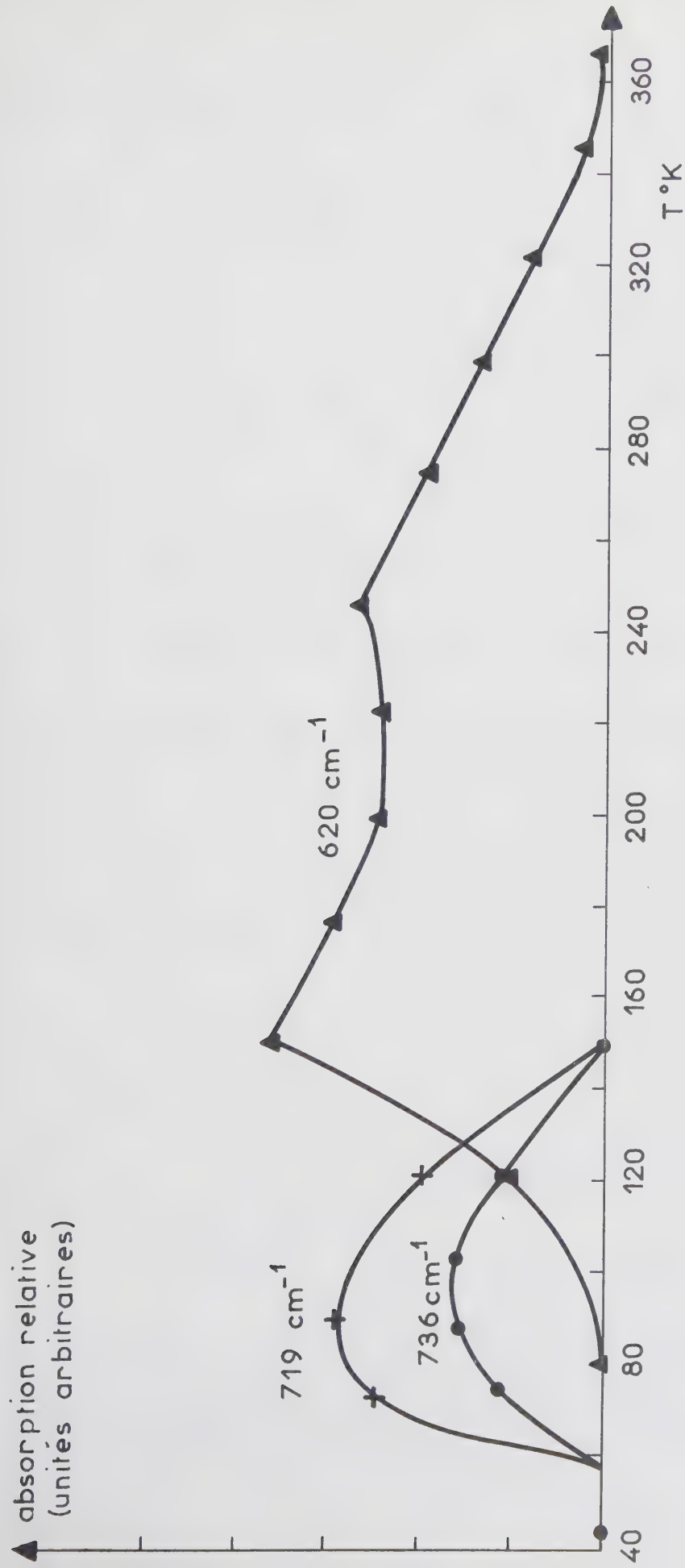


Fig- 30 Guérison isochrone des bandes d absorption apparaissant dans la région
des basses températures⁴⁹

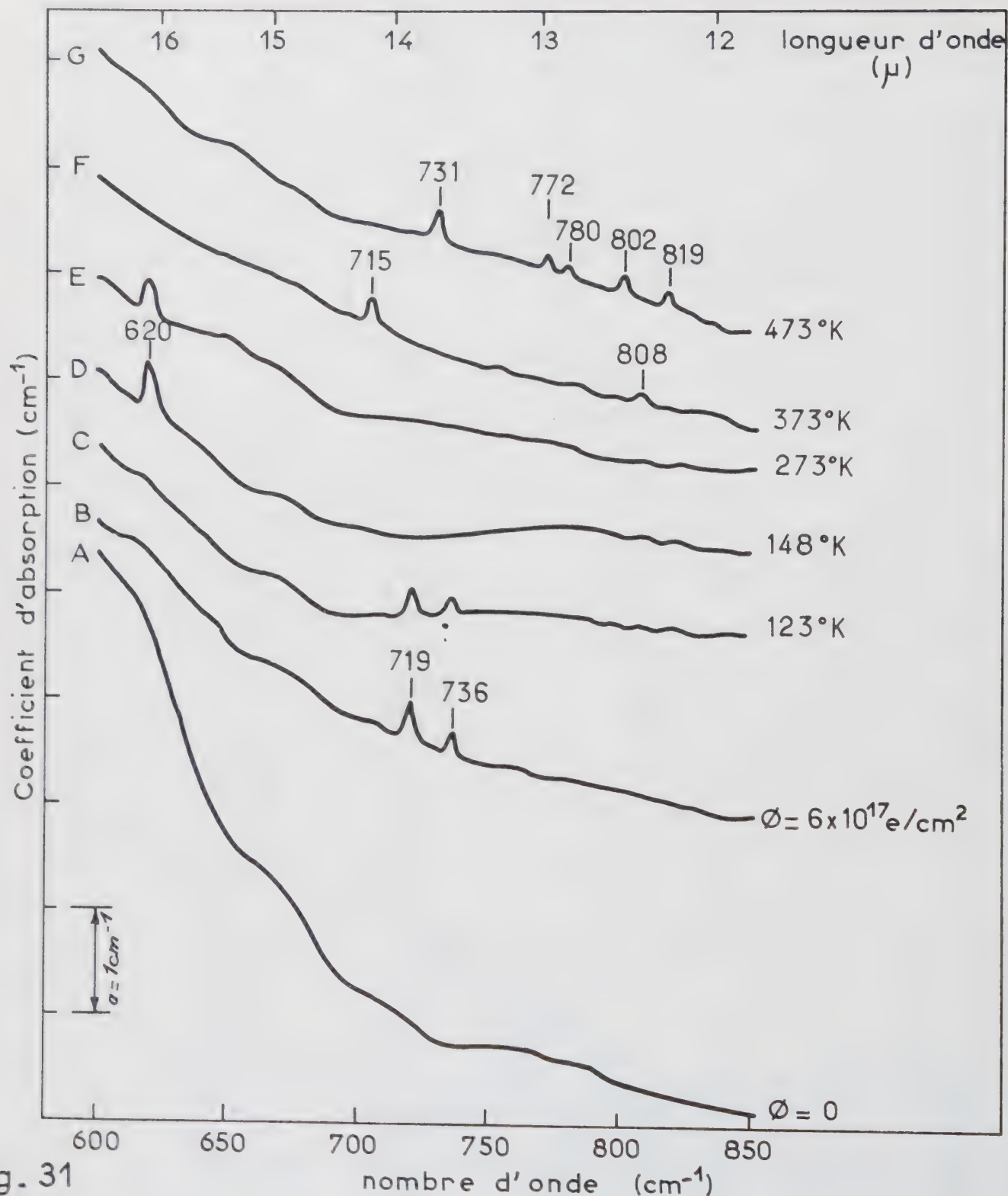


Fig. 31

Spectres infrarouge enregistrés à 30°K, de germanium de type n dopé à l'oxygène. Par souci de clarté les spectres ont été déplacés verticalement.

A: avant irradiation

B: après irradiation à 80°K avec 6×10^{17} électrons cm^{-2}

C: après recuit de 20mm à 123°K

D: id à 148°K

E: id à 273°K

F: id à 373°K

G: id à 473°K

Guérison sous irradiation.

Le faisceau d'irradiation créant des paires électron-trou dans l'échantillon irradié agit comme la lumière, mais avec une grande efficacité d'ionisation. Il en résulte que le défaut peut être plus ou moins ionisé suivant la température et l'intensité d'irradiation, ce qui peut induire la mobilité de l'interstitiel.

Cette guérison sous irradiation s'observe⁽²⁷⁾ aisément en irradiant un échantillon contenant déjà des défauts primaires, avec des électrons dont l'énergie est inférieure à l'énergie du seuil de déplacement, de façon à ne pas créer de nouveaux défauts.

Nous avons vérifié que la vitesse de guérison à température donnée (23°K) est pratiquement la même sous une irradiation à 300 KeV et sous une illumination créant dans l'échantillon le même taux d'ionisation (mesuré par conductivité).

D. Germanium de type p.

Dans le germanium de type p irradié à basse température, on a vu que les mesures électriques et les mesures d'énergie emmagasinée montrent qu'il y a eu guérison des défauts primaires.

Puisque le "défaut 65°K" ne dépend pas du type des impuretés, la guérison de ce défaut - juste après sa création - peut seulement être attribuée au type des porteurs.

C'est bien ce qui est prévu dans le modèle de guérison des défauts primaires que nous avons exposé ci-dessus ; le comportement de ces défauts dans le germanium de type p s'explique comme suit : l'état de charge de l'interstitiel après et (ou) pendant l'irradiation (probablement I_2) est tel que celui-ci est très mobile. La plupart des paires créées s'annihilent immédiatement. Le taux de création des défauts est donc très faible, et les seuls défauts observés sont des défauts secondaires.

II - MECANISME DE GUERISON DE LA PAIRE DANS LE SILICIUM.

Dans le silicium de type n, la lacune simple a été identifiée par des mesures de résonance paramagnétique électronique⁽⁵⁰⁾ comme étant un centre accepteur guérissant vers 80°K avec une énergie d'activation de 0,180 eV. Ce comportement est

donc analogue à celui que nous avons rencontré dans le germanium, où la guérison de la lacune se produit à 90°K avec une énergie d'activation d'environ 0,20 eV.

Si l'on suppose des mécanismes de formation et de guérison des défauts primaires analogues dans le germanium et dans le silicium, on s'attend, dans le cas du silicium de type n, à des résultats très différents de ceux obtenus dans le cas du germanium de type n. En effet, la stabilité des paires est gouvernée par la concentration en électrons libres, et il faut dans le silicium des températures comparativement beaucoup plus hautes que dans le germanium pour avoir la même concentration en électrons.

Dans le silicium à basse température, même dans le cas d'échantillons très dopés, la concentration en porteurs reste très faible : dans un échantillon dopé avec 10^{17} As.cm⁻³, la concentration d'électrons libres n'est que 10^{10} cm⁻³ à 25°K. Nous avons vu que, dans le germanium, lorsque la concentration en porteurs est de cet ordre (pour des températures inférieures à 6°K et uniquement dans des échantillons très peu dopés), l'interstitiel est deux fois ionisé (I_2) par une illumination ou par l'irradiation.

D'autre part, dans le silicium, l'énergie d'excitation électronique nécessaire pour ioniser le premier électron piégé sur l'interstitiel sera de l'ordre de $60(\epsilon_{\text{Ge}}/\epsilon_{\text{Si}})^2 = 100$ meV (ϵ : constante diélectrique), en supposant cet électron hydrogènoïde. Même avec ce niveau plus profond, l'excitation électronique aurait donc lieu à plus basse température que dans le germanium (autour de 30°K, dans un échantillon dopé avec 10^{15} As.cm⁻³) et donc quelle que soit la température d'irradiation, le défaut sera au moins une fois ionisé.

En résumé, on peut penser que, sous irradiation, l'interstitiel est dans l'état I_2 à basse température et à l'état I_1 seulement lorsque la concentration de porteurs devient suffisante. L'interstitiel est donc toujours mobile pendant l'irradiation, quelle que soit la température et les paires se recombinent dès leur création ; les seuls défauts, existant en nombre faible, sont déjà des défauts secondaires.

Dans ce modèle, le comportement du silicium de type p ne doit pas beaucoup différer de celui du germanium de type p. C'est bien ce que l'on observe : les taux d'enlèvement des porteurs y sont comparables. D'autre part, la mobilité de l'interstitiel pendant l'irradiation, à la température de l'hélium liquide, a

bien été constatée (par l'observation d'atomes d'aluminium déplacés en interstitiels⁽³²⁾).

Par contre, en contradiction avec ce modèle, on pense généralement que l'interstitiel de silicium n'est mobile, dans le silicium de type n, que vers 140°K, pour les deux raisons suivantes :

1. Le spectre de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) de la dilacune, mesuré sous contrainte, montre que celle-ci est dans un champ de contrainte qui persiste jusqu'à 140°K, température à laquelle 80% environ des dilacunes disparaissent. G.D. Watkins⁽⁵⁰⁾ y voit une indication que les interstitiels, qui seraient gelés au voisinage des dilacunes, deviennent mobiles à 140°K.
2. Une irradiation à très forte énergie (46 MeV) révèle un nouveau spectre R.P.E. qui pourrait être l'interstitiel isolé, car l'énergie transférée aux atomes déplacés serait suffisante pour les séparer de la lacune. Ce spectre disparaît à 170°K.

Ces conclusions sont peu convaincantes : d'une part, les températures de guérison ne coïncident pas bien, d'autre part, si le champ de contrainte est bien dû à un interstitiel, celui-ci ne peut pas être considéré comme "libre" et la température de guérison de ce type de défaut ne peut en aucun cas correspondre à la température de mobilité de l'interstitiel "libre". La mobilité de cet interstitiel devrait intervenir à plus basse température ; comme ce type de défaut (la lacune non réorientable) est créé directement par l'irradiation, on peut en conclure que l'interstitiel, qui est mobile pendant l'irradiation (à température inférieure à 10°K), a été piégé sur la dilacune.

Il est d'ailleurs facile de voir que, puisque l'interstitiel est mobile dans le silicium de type p (sous irradiation à basse température), il doit être aussi mobile dans le silicium de type n (dans les mêmes conditions). En effet, nous avons déjà fait remarquer que, à la température d'irradiation, la concentration de porteurs libres est très faible ; il en résulte que la concentration des paires électron-trou créées par le faisceau d'électrons énergétiques est, même si les vitesses de recombinaison sont très différentes dans des échantillons de types différents, très supérieure à la concentration des porteurs libres initiaux. (Un faisceau d'électrons de 1 à 2 MeV, d'intensité $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$, crée environ $10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ paires électron-trou ; même avec une vitesse de recombinaison de 1 μs ,

la concentration d'équilibre des paires électron-trou : 10^{15} cm^{-3} reste grande devant la concentration en porteurs libres initiale : 10^9 cm^{-3} à 20°K dans un échantillon dopé avec 10^{17} cm^{-3} impuretés peu profondes.)

Du point de vue électronique, les siliciums de type p et de type n sont donc équivalents sous irradiation à basse température. L'interstitiel aura alors le même état de charge, et sera mobile dans les deux cas.

III - MECANISME DE GUERISON DANS L'ANTIMONIURE D'INDIUM.

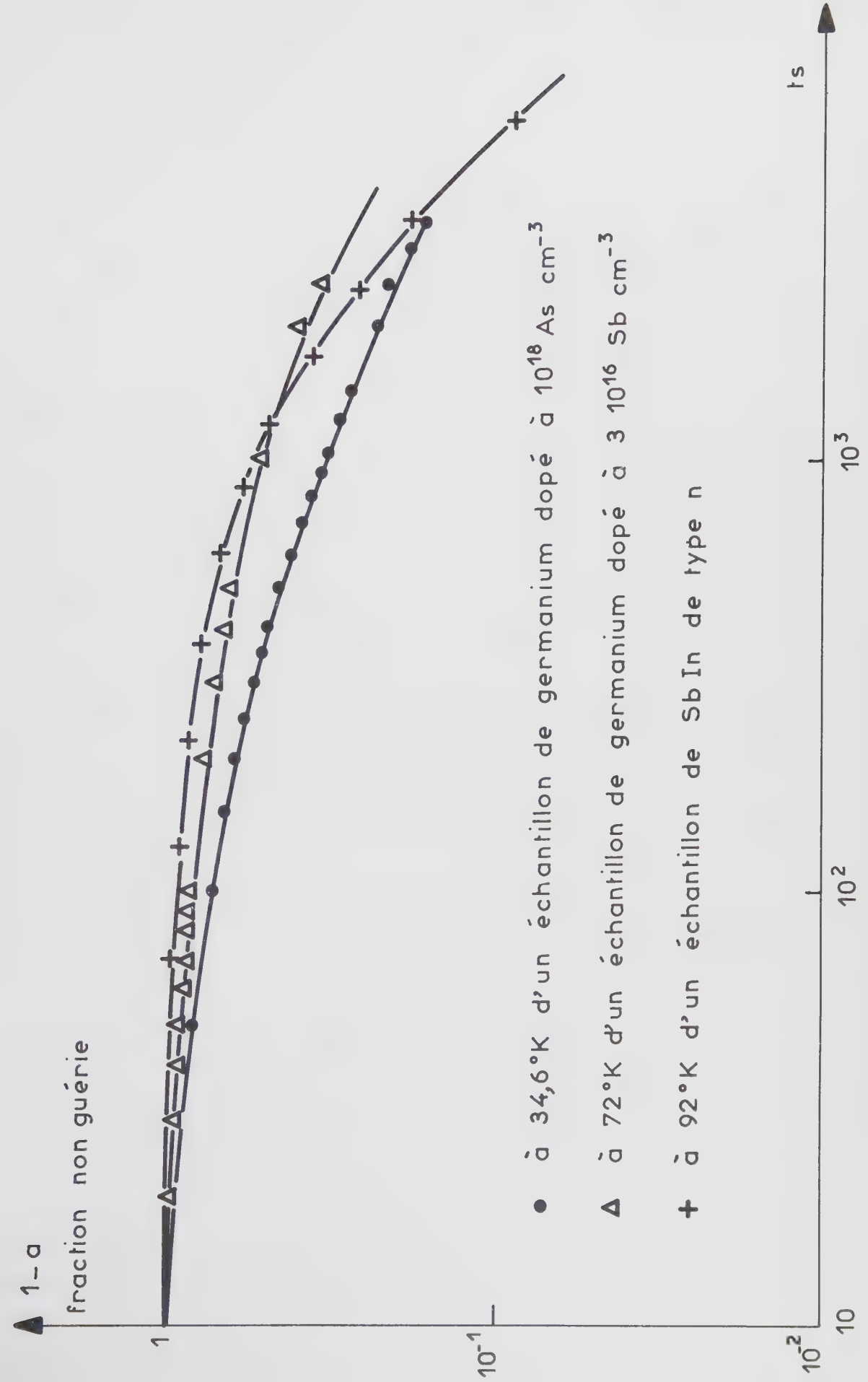
Nous avons conclu, dans le chapitre précédent, que les étapes I et II de guérison dans l'antimoniure d'indium de type n correspondaient à l'annihilation des paires lacune-interstitiel.

Nous n'avons pas fait une étude détaillée de la cinétique de guérison de ces étapes. Les seuls résultats concernant l'étape I, que nous présentons dans la figure 32, permettent de constater que la cinétique de guérison est qualitativement la même que dans le germanium. (Un échantillon contenant environ $10^{16} \text{ électrons.cm}^{-3}$ a été irradié à température inférieure à 10°K par $8.10^{14} \text{ électrons.cm}^{-2}$ de 0,5 MeV et guéri à 92°K .)

D'autre part, Eisen⁽¹¹⁾ a montré que les étapes I et II se produisent à plus basse température dans un échantillon contenant $10^{14} \text{ électrons.cm}^{-3}$ que dans un échantillon contenant $10^{16} \text{ électrons.cm}^{-3}$. Cela suggère donc un mécanisme d'excitation électronique analogue à celui du germanium. Pour l'échantillon contenant $10^{14} \text{ électrons.cm}^{-3}$, le niveau de Fermi est, à la température de guérison de l'étape II (130°K), à 25 meV en-dessous de la bande de conduction, ce qui place encore le niveau d'ionisation de ce défaut à environ 60 meV.

Fig. 32

Courbe donnant le logarithme de la fraction non guérie en fonction de $\log t$ dans un recuit isotherme



la concentration d'équilibre des paires électron-trou : 10^{15} cm^{-3} reste grande devant la concentration en porteurs libres initiale : 10^9 cm^{-3} à 20°K dans un échantillon dopé avec 10^{17} cm^{-3} impuretés peu profondes.)

Du point de vue électronique, les siliciums de type p et de type n sont donc équivalents sous irradiation à basse température. L'interstitiel aura alors le même état de charge, et sera mobile dans les deux cas.

III - MECANISME DE GUERISON DANS L'ANTIMONIURE D'INDIUM.

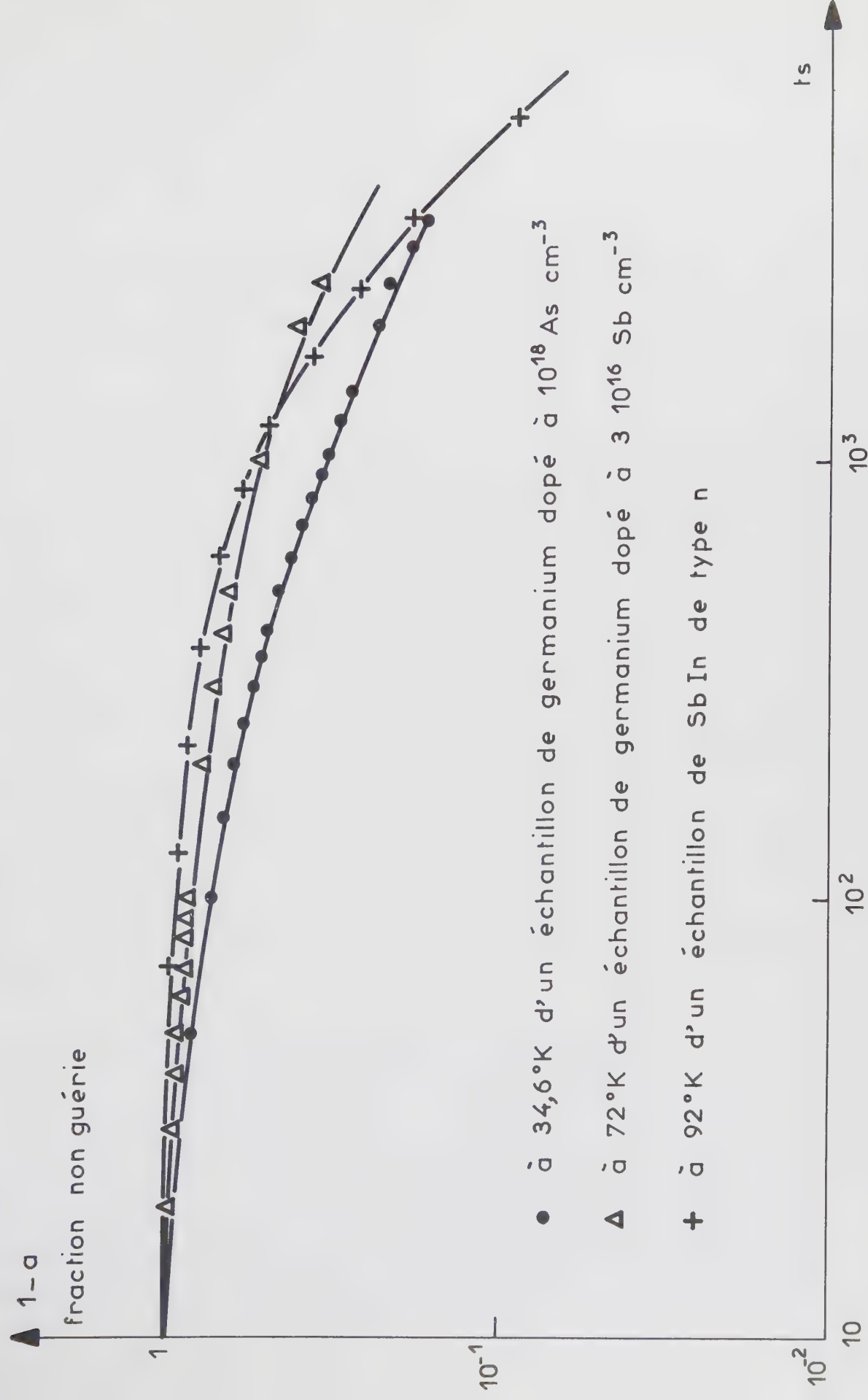
Nous avons conclu, dans le chapitre précédent, que les étapes I et II de guérison dans l'antimoniure d'indium de type n correspondaient à l'annihilation des paires lacune-interstitiel.

Nous n'avons pas fait une étude détaillée de la cinétique de guérison de ces étapes. Les seuls résultats concernant l'étape I, que nous présentons dans la figure 32, permettent de constater que la cinétique de guérison est qualitativement la même que dans le germanium. (Un échantillon contenant environ 10^{16} électrons. cm^{-3} a été irradié à température inférieure à 10°K par 8.10^{14} électrons. cm^{-2} de 0,5 MeV et guéri à 92°K .)

D'autre part, Eisen⁽¹¹⁾ a montré que les étapes I et II se produisent à plus basse température dans un échantillon contenant 10^{14} électrons. cm^{-3} que dans un échantillon contenant 10^{16} électrons. cm^{-3} Cela suggère donc un mécanisme d'excitation électronique analogue à celui du germanium. Pour l'échantillon contenant 10^{14} électrons. cm^{-3} , le niveau de Fermi est, à la température de guérison de l'étape II (130°K), à 25 meV en-dessous de la bande de conduction, ce qui place encore le niveau d'ionisation de ce défaut à environ 60 meV.

Fig. 32

Courbe donnant le logarithme de la fraction non guérie en fonction de logt dans un recuit isotherme



CHAPITRE IV

ETAT DE LA PAIRE LACUNE-INTERSTITIEL A L'EQUILIBRE ET FORMATION DES DEFAUTS SECONDAIRES

I - LE DEFAUT PRIMAIRE.

De l'état à l'équilibre de la paire après irradiation va dépendre son comportement dans la guérison. Il en résulte que les renseignements expérimentaux que l'on peut obtenir sur cet état sont d'ordre macroscopique, puisqu'ils doivent être déduits des études de guérison. En effet, les expériences, telles que la résonance paramagnétique, qui seraient susceptibles de donner des renseignements d'ordre microscopique, ne sont pas applicables dans le germanium de type n, seul cas où l'on observe la paire lacune-interstitiel.

Les études de guérison décrites dans le chapitre précédent ont montré que l'état de la paire dépend de nombreux paramètres, ceux définissant les conditions d'irradiation et ceux définissant les caractéristiques de l'échantillon irradié. On peut caractériser cet état de la paire à l'équilibre par :

1. les états de charge de chaque élément de la paire et les niveaux d'énergie associés dans la bande interdite ;
2. la distance entre les deux éléments de la paire.

Les configurations possibles de l'interstitiel ou de la lacune dans le réseau ne sont pas connues.

A. Structure électronique de la lacune et de l'interstitiel.

Un modèle qualitatif des niveaux d'énergie associés à la lacune et à l'interstitiel a d'abord été proposé par H.M. James et K. Lark-Horovitz⁽⁵¹⁾.

Ils traitent l'interstitiel comme un système isolé dans un milieu diélectrique : l'interstitiel non lié aux atomes voisins serait un centre donneur. Le potentiel d'ionisation des électrons de l'interstitiel est calculé en utilisant un modèle hydrogènoïde ; l'influence du réseau est traduite par une correction de constante diélectrique ϵ et de masse effective m^* des électrons. Les positions

des niveaux d'énergie sont données par :

$$E_i = \frac{Z_i^2}{2} e_H \frac{m^*}{m}$$

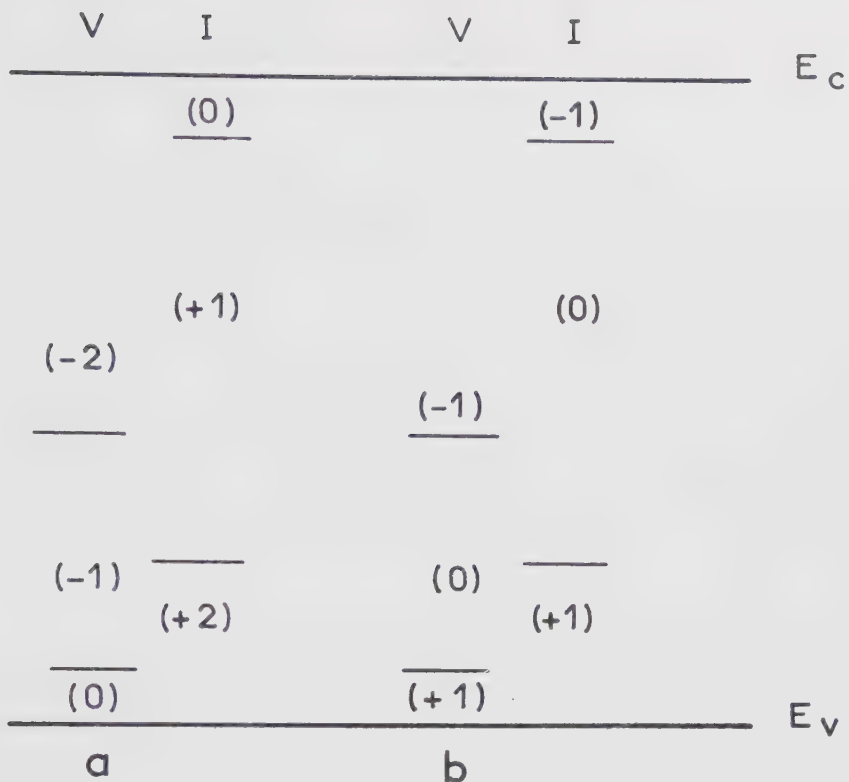
(Z_i : charge de l'interstitiel ; $e_H = 13,6$ eV)

Ils estiment ainsi le premier niveau à 50 meV en-dessous de la bande de conduction et le deuxième niveau très bas. Ils utilisent un traitement similaire pour la lacune qui serait un centre accepteur (figure 33). Puisque, pour des doses d'irradiation suffisantes, l'échantillon irradié est toujours de type p, quelles que soient ses caractéristiques initiales, ils concluent que les deux niveaux d'énergie des trous de la lacune et le niveau d'énergie du deuxième électron de l'interstitiel sont beaucoup plus proches de la bande de valence que de la bande de conduction.

E.I. Blount⁽⁵²⁾, utilisant un traitement d'orbitales moléculaires et atomiques, a proposé un schéma très différent, mais tout aussi qualitatif que le précédent, attribuant un niveau accepteur à la lacune, un niveau donneur et un niveau accepteur à l'interstitiel (figure 33).

Le modèle de type moléculaire, fondé sur le concept de liaisons covalentes individuelles entre atomes voisins, est la seule approximation qui ait quelques justifications expérimentales. (De l'analyse des interactions hyperfines des résonances de spin sur de nombreux défauts du silicium, G.D. Watkins^(53,54,55) a pu conclure que les fonctions d'onde des électrons des défauts peuvent être représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques centrées sur les atomes plus proches voisins.) On suppose que les liaisons ne sont pas affectées par la présence des défauts, sauf que quatre liaisons sont cassées dans le cas d'une lacune. Le problème se réduit à traiter un système d'électrons n'appartenant à aucune liaison. Ce calcul a été fait par R.A. Coulson et M.J. Kearsley⁽⁵⁶⁾ pour la lacune du diamant dans les trois états de charge : -1, 0, +1, en ne considérant que les atomes les plus proches voisins, et par T. Yamaguchi⁽⁵⁷⁾ pour la lacune et l'interstitiel dans différents états. Les résultats dépendent beaucoup des orbitales atomiques considérées.

Du point de vue expérimental, seules les expériences de résonance

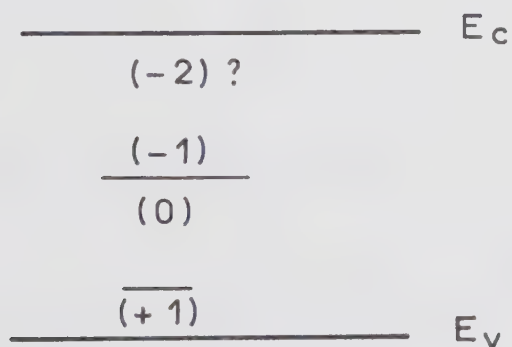


Différents modèles des niveaux d'énergie pour la lacune (V) et l'interstitiel (I).

L'état de charge est indiqué par le nombre entre parenthèse

a le J L H modèle

b le modèle de Blount



Niveaux électroniques associés à la lacune³³

Fig - 33

paramagnétique électronique ont permis de situer les différents niveaux d'énergie de la lacune dans le silicium⁽³³⁾ (figure 33).

Dans le germanium de type n, il semble qu'au "défaut 65°K" soit associé un centre dont la section de capture d'électron est très faible⁽⁸⁾ (10^{-19} cm^2), ce qui laisse penser que ce centre est un double accepteur ; une faible section de capture d'électron explique un changement facile de l'état de charge du centre. Ce centre serait l'interstitiel dans notre modèle et le premier niveau d'énergie serait à environ 70 meV en-dessous de la bande de conduction.

B. Distance entre un interstitiel et "sa" lacune.

D'après notre modèle de guérison, la mobilité de l'interstitiel est fortement influencée par son état de charge ; la distance moyenne R lacune-interstitiel va donc dépendre de la température et de l'intensité d'irradiation ainsi que de la durée de vie τ des trous libres, puisque la probabilité pour l'interstitiel de piéger un trou est :

$$\left(1 + \frac{n \sigma_e}{g \tau \sigma_t} \right)^{-1}$$

(σ_e et σ_t : sections de capture d'un électron et d'un trou ; g : taux de génération des paires électron-trou ; n : concentration en électrons libres.)

Il est donc difficile de se faire une idée de la fonction $\rho(r_i)$ qui caractérise la distribution en distance lacune-interstitiel (r_i). La cinétique de recombinaison des paires permet de calculer la fraction $\phi(1)$ qui ne disparaît pas par recombinaison :

$$\phi(1) = \int_0^1 \left(1 - \frac{r_o}{r_i} + \frac{2r_o}{\sqrt{\pi} r_i} \int_0^{\frac{r_i - r_o}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} du \right) \rho(r_i) dr_i$$

Pour des temps assez longs :

$$\phi(1) = \int_0^1 \left(1 - \frac{r_o}{r_i} \right) \rho(r_i) dr_i$$

et dans le cas où la distance moyenne l entre les entités P capables de piéger un interstitiel pour former un défaut permanent est grande devant le rayon de capture pour la recombinaison (r_0), on a : $\rho(l) = \frac{d\phi(l)}{dl}$.

Il est en fait impossible d'évaluer la concentration des entités P puisque, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, on n'a pas ou peu identifié de complexes contenant des interstitiels. Nous avons trouvé pour $\rho(l)$ une courbe possédant une queue assez longue, en supposant que l'association de l'interstitiel avec P se fait avec conservation de la charge électrique, que l'entité P à considérer est le dopant et en utilisant des résultats déjà publiés^(44,45,58).

L'étude de la cinétique dans les échantillons très dopés a montré que les paires dans les deux étapes de guérison (à 35°K et 65°K) restent "corrélées" (au moins pour des doses d'irradiation inférieures à quelques 10^{16} électrons. cm^{-2}) ; la distance moyenne lacune-interstitiel R est encore faible devant la distance moyenne D entre deux paires ($D = 460 \text{ \AA}$ pour une irradiation de 10^{16} électrons. cm^{-2}). Or, pour le défaut correspondant à l'étape à 35°K ("interstitiel d'impureté"), l'entité P est le dopant ($l = 100 \text{ \AA}$ pour $N = 10^{18}$ dopants. cm^{-3}). Fixons une condition de corrélation raisonnable : $D \approx 10 R$, c'est-à-dire : $R \approx 50 \text{ \AA}$. Il en résulte que, puisque dans ces conditions il y a pratiquement autant de "défauts 35°K" que de "défauts 65°K" créés, la section de capture de l'interstitiel par l'impureté : $\Sigma \approx (NR)^{-1}$ est forte : $\Sigma \approx 10^{-12} \text{ cm}^2$. Il y a probablement une forte interaction électrostatique entre l'interstitiel et l'impureté donatrice.

II - FORMATION DES DÉFAUTS SECONDAIRES.

Les défauts secondaires, que nous avons appelés jusqu'à présent défauts permanents (c'est-à-dire défauts restant après la guérison des défauts primaires), sont formés par association, entre eux ou avec les impuretés diverses contenues dans le cristal, des éléments des paires lacune-interstitiel qui, au lieu de se recombiner, ont diffusé dans le réseau. De cette façon, le "défaut 35°K", qui est aussi une paire lacune-interstitiel, est considéré comme un défaut primaire.

L'étude de la formation de ces défauts secondaires à partir des défauts

primaires devrait donner des renseignements sur l'interaction des lacunes et des interstitiels avec les atomes étrangers (carbone, oxygène, dopant, etc...) contenus dans le cristal. La mobilité du défaut primaire dépendant de son état de charge, la formation de ces défauts secondaires pendant l'irradiation ne s'effectuera pas de la même façon qu'à l'équilibre thermodynamique (pendant un recuit).

A. Formation des défauts secondaires dans le germanium

Nous avons vu que, dans le germanium de type n, l'interstitiel peut, au moins pendant l'irradiation, interagir avec les impuretés donatrices pour les déplacer en interstitiel ("interstitiel d'impureté" mobile à 35°K). A la température de mobilité de la lacune (90°K), la formation du complexe lacune-oxygène (centre A) a été observée⁽⁴⁹⁾. Aucun autre complexe n'a été identifié.

Les taux d'introduction des deux centres (à 719 et 620 cm⁻¹) associés au centre A varient exponentiellement avec l'inverse de la température d'irradiation⁽⁵⁹⁾ (figure 34) ; dans la littérature^(59,60,61), ce comportement est expliqué, avec plus ou moins de succès, à l'aide d'un modèle (dérivé du modèle de J.W. Mac Kay) de paires proches stabilisées par le piégeage d'électrons.

Il est difficile de concilier cette explication avec le modèle de guérison de la paire lacune-interstitiel que nous avons proposé.

Nous pensons plutôt, puisqu'il s'agit de complexes formés par association d'une lacune mobile avec un atome X, qu'il existe une barrière B (B = 10 meV pour les centres à 619 et 720 cm⁻¹) à la formation d'un tel défaut. La fraction des lacunes qui peut s'associer à l'atome X est alors proportionnelle à exp-B/kT lorsque la température est telle que exp B/kT >> 1 (et suffisamment basse pour que le complexe formé soit stable).

La formation de défauts secondaires par un tel mécanisme laisse prévoir une guérison comparativement plus complète de l'étape à 27°K que de l'étape à 65°K, le nombre des interstitiels pouvant s'associer avec les atomes X étant plus faible à plus basse température. C'est ce que l'on observe : J. Zizine⁽³⁷⁾ a montré, sur deux échantillons pratiquement identiques, irradiés de la même façon et guéris, l'un dans l'obscurité, l'autre sous lumière, que la guérison est plus importante pour l'échantillon guéri sous lumière et que, dans ces conditions, l'étape à 300°K disparaît (figure 35). Les défauts secondaires guérissant à 300°K seraient

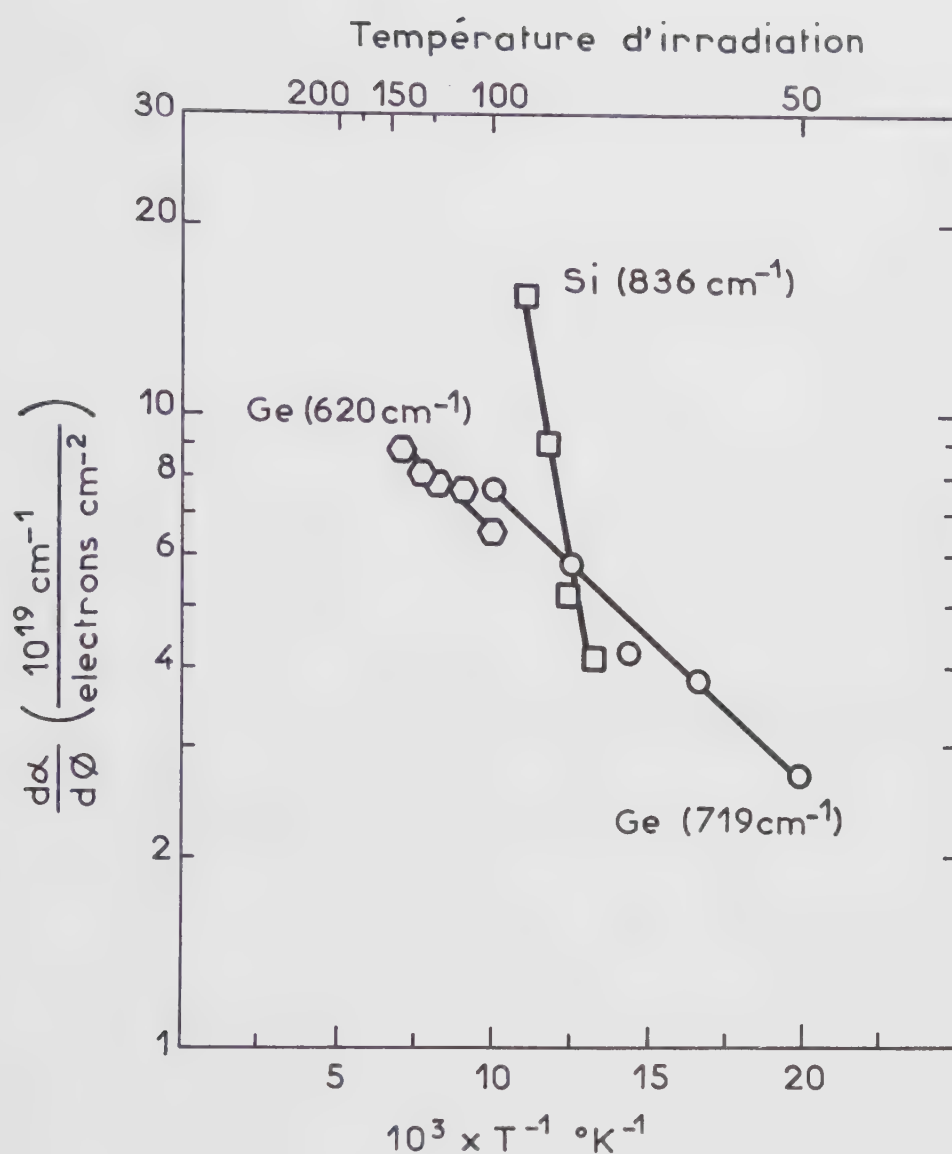
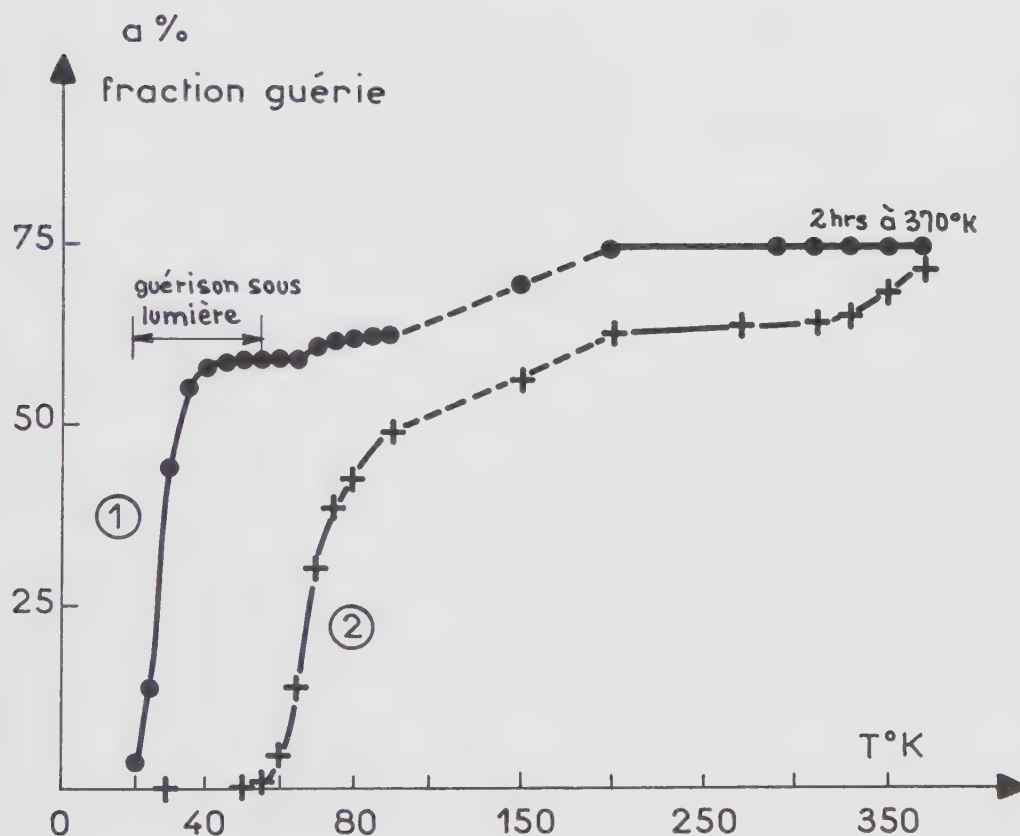


Fig. 34 Dépendance de taux de production des bandes à 719 et 620 cm⁻¹ dans le germanium et le silicium avec la température⁵⁹

Fig - 35

Guérison isochrone de la concentration des porteurs dans le germanium de type n^{37}



- ① échantillon dopé avec $5,25 \cdot 10^{14} \text{ As cm}^{-3}$ et irradié avec $1,9 \cdot 10^{14} \text{ électrons cm}^{-2}$ à 20°K
- ② échantillon dopé $5,67 \cdot 10^{14} \text{ As cm}^{-3}$ et irradié avec $2,07 \cdot 10^{14} \text{ électrons cm}^{-2}$

donc des associations avec des interstitiels, puisque celles-ci ne seraient pas possibles à 27°K.

B. Formation des défauts secondaires dans le silicium.

On a vu qu'on pouvait conclure à la mobilité de l'interstitiel pendant l'irradiation à basse température dans le silicium de type n comme dans le silicium de type p. Les seuls défauts observés après irradiation seront donc la lacune (mobile vers 80°K dans le silicium de type n et vers 180°K dans le silicium de type p) et les défauts secondaires. De nombreux complexes ont été identifiés : plusieurs types de dilacunes^(54,62), centres A^(54,63) (lacune-oxygène), centres E⁽⁵⁵⁾ (lacune-atome donneur), atomes accepteurs en interstitiel^(33,50).

Le taux d'introduction d'un complexe donné varie de la même façon avec la température d'irradiation (figures 34 et 36) que dans le germanium. $B = 50$ meV pour le complexe lacune-oxygène (bande d'absorption à 836 cm^{-1}) et $B = 100$ meV pour des complexes associés à des bandes d'absorption à 936, 945 et 956 cm^{-1} (61). Le fait que la barrière B soit différente pour des catégories différentes de complexes montre bien que cette quantité est liée à la formation d'un complexe déterminé et non pas à l'annihilation des paires lacune-interstitiel.

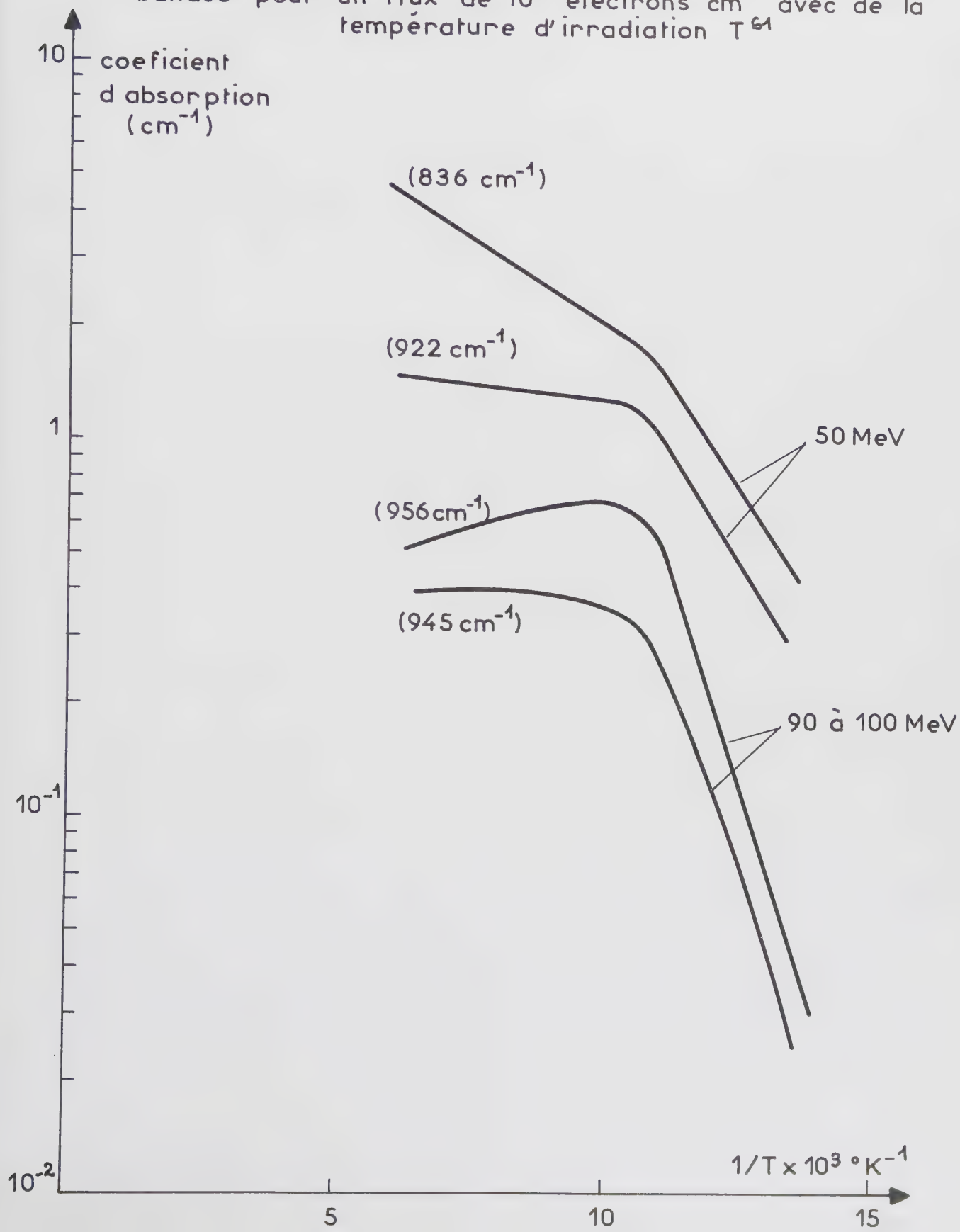
L'existence d'une barrière à la formation d'un complexe donné a l'avantage de nous permettre d'expliquer la différence de comportement entre le silicium de type n et le silicium de type p : contrairement au cas du germanium, le taux de création des défauts est plus fort dans le silicium de type p que dans le silicium de type n (pour une irradiation à 40°K, ces taux sont respectivement $\dot{\epsilon}_p = 0,7\text{ cm}^{-1}$ et $\dot{\epsilon}_n = 0,02\text{ cm}^{-1}$). En fait, il en serait peut-être de même dans le germanium si on faisait abstraction des défauts primaires.

On peut y voir une conséquence du fait que les hauteurs de barrière B_p et B_n pour la formation de défauts équivalents sont différentes (à cause d'états de charge différents). Avec les valeurs données ci-dessus : $B_n - B_p = kT \text{ Log } \theta_p / \theta_n = 20\text{ meV}$.

Ces considérations indiquent que les défauts secondaires se comportent - au moins quant à leur formation - qualitativement de la même façon dans le germanium et le silicium.

Fig - 36

Dépendance du coefficient d'absorption de différentes bandes pour un flux de 10^{18} électrons cm^{-2} avec de la température d'irradiation T en °C



CONCLUSION

L'étude de la guérison des défauts primaires, que nous avons entreprise dans le germanium de type n, nous a permis de compléter la connaissance du mécanisme de guérison de la paire lacune-interstitiel. Nous avons pu conclure quant à la mobilité de l'élément qui intervient dans chaque étape de guérison. Nous avons mis en évidence l'interaction de ces paires avec les impuretés donatrices du groupe V.

Nous avons montré succinctement que ce mécanisme de guérison des paires lacune-interstitiel doit être assez général, puisqu'il se retrouve dans un semiconducteur composé III-V (l'antimoniure d'indium) et qu'il donne une explication très simple du comportement du germanium de type p et du silicium de type n et p sous irradiation à basse température.

L'analyse du mécanisme de formation des défauts secondaires montre qu'une étude parallèle de la guérison de ces défauts dans le germanium et le silicium de même type pourrait être intéressante. Par exemple, dans le silicium et le germanium de type n, la lacune guérit pratiquement à la même température et avec une énergie d'activation du même ordre dans les deux cas. De plus, le même type de défaut secondaire - corrélé à l'oxygène - se développe dès la mobilité de cette lacune. Dans le silicium de type p, la lacune est mobile à 180°K ⁽³³⁾ ; la première étape de guérison dans le germanium de type p⁽⁶⁴⁾ (vers 190°K) ne serait-elle pas dûe aussi à la mobilité de la lacune ? Cela rejoindrait la théorie qui prévoit que les énergies de migration des lacunes dans le germanium et le silicium sont semblables^(13,21).

En fait, cette étude n'a donné que des renseignements d'ordre macroscopique sur les défauts primaires. Il semble que, à ce niveau, la théorie serait d'une grande utilité pour atteindre les causes du comportement de ces défauts ; par exemple, il nous semblerait très intéressant de calculer l'effet de l'état de charge d'un défaut (en particulier de l'interstitiel) sur son énergie de migration.

ANNEXE 1DISPOSITIF EXPERIMENTALI - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les échantillons ont été découpés dans des plaquettes circulaires d'épaisseur 1 mm environ. Nous avons utilisé une machine à étincelage ; l'outil de découpe constitue en creux la reproduction de l'échantillon qui est de forme différente (figure 37) suivant le type d'expérience (résistivité ou effet Hall). Les mesures étant faites au pont, on a recherché une bonne tenue mécanique des contacts plutôt qu'une très bonne ohmicité à basse température. Après polissage puis décapage au CP_4 , les fils de contact (en constantan, diamètre 0,1 mm, pour diminuer les pertes thermiques) sont soudés à l'indium ou au Cero seal 35, suivant le dopage de l'échantillon.

II - DESCRIPTION D'UN ENSEMBLE CRYOSTATIQUE A TEMPERATURE REGULEE.

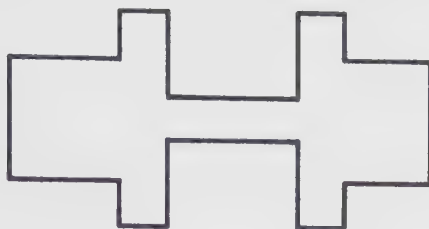
Il était nécessaire, pour entreprendre cette étude, d'irradier les échantillons à des températures inférieures à 25°K ; de plus, la température doit être régulée de façon à effectuer des recuits jusqu'à 100°K environ et à faire les mesures. Nous avons réalisé⁽⁶⁵⁾ un ensemble cryostatique à température régulée à mieux que 0,1°K dans la gamme 4,2 à 120°K. Il est possible d'obtenir des températures plus basses en pompant sur l'hélium. Le cryostat nous a permis en outre d'effectuer les irradiations nécessaires à une température n'excédant jamais 10°K.

a. Spécifications requises.

1. Les variations de température sur l'échantillon ne doivent provoquer que des variations négligeables de conductivité devant celles introduites par l'irradiation ou le recuit (qui sont de l'ordre de 10 %).

Soit σ la conductivité à la température T et $\sigma + \Delta\sigma$ la conductivité à un

mesure de résistivité



Forme de l'échantillon

mesure de l'effet Hall

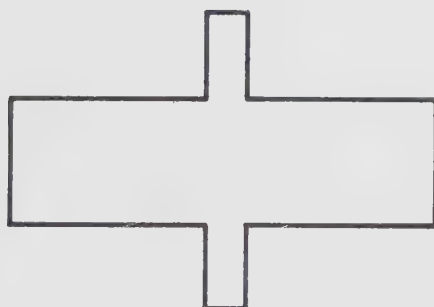


Fig . 37

instant quelconque où la température est $T + \Delta T$. On peut négliger la variation de mobilité avec la température et écrire :

$$\left(\frac{\Delta \sigma}{\sigma} \right)_{\Delta T} = \left(\frac{\Delta n}{n} \right)_{\Delta T}$$

où Δn est la variation du nombre de porteurs n provoquée par l'écart ΔT :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta T}{T} \left(\frac{\epsilon_i}{kT} + \frac{3}{2} \right)$$

Pour $T = 25^\circ\text{K}$; $\epsilon_i = 0,01 \text{ eV}$ et $\frac{\Delta n}{n} = 10^{-3}$, on trouve $\Delta T = 4.10^{-3}^\circ\text{K}$. Cette valeur est difficile à réaliser ; on a donc préféré faire les mesures à des températures de référence fixes : les températures de l'hélium ou de l'hydrogène liquides, suivant le dopage des échantillons. Cela oblige à mettre l'échantillon pratiquement en contact avec le liquide réfrigérant. On s'est alors contenté d'une stabilisation à $0,1^\circ\text{K}$, qui est très suffisante pour effectuer les recuits isothermes autour de 65°K dans les échantillons peu dopés et autour de 35°K dans les échantillons très dopés.

2. Les doses d'irradiation utilisées varient avec le dopage de l'échantillon. Nous avons rarement fait des expériences avec des doses supérieures à 10^{16} électrons. cm^{-2} . Pour conserver une durée d'irradiation acceptable (1 heure), l'intensité du faisceau doit être de $0,4 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Vu la forme de l'échantillon, la surface du cache d'irradiation est de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^2$. L'énergie absorbée par l'échantillon et son support est alors de $0,4 \text{ W}$ pour des électrons de $1,5 \text{ MeV}$. Nous devons réaliser un contact thermique excellent (de conductivité $\chi = 0,1 \text{ W}.\text{deg}^{-1}$) entre l'échantillon et la source froide, afin que, pour cette intensité du faisceau, l'élévation de température de l'échantillon soit inférieure à 6°K .

b. Principe de la régulation en température.

Il est donné par la figure 38. Une résistance thermique permet un échange

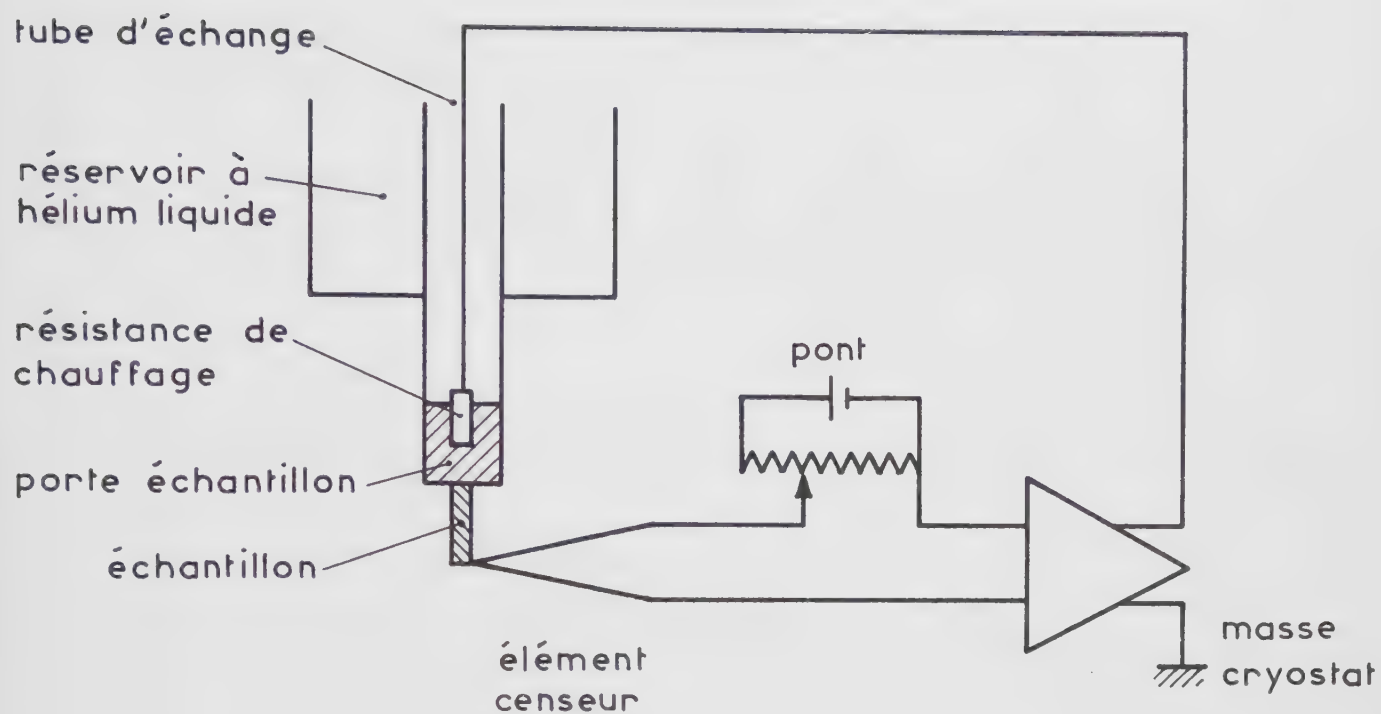


Schéma de principe de la régulation en température

Fig. 38

thermique lent entre l'échantillon et le liquide réfrigérant. L'élément senseur, en très bon contact thermique avec l'échantillon, est inséré dans un pont de mesure dont le déséquilibre fournit un signal d'erreur. Après amplification convenable, celui-ci est appliqué à une résistance chauffante, en contact thermique avec l'échantillon. A l'équilibre, le chauffage compense exactement le refroidissement et l'échantillon garde une température constante déterminée à l'avance par le réglage du pont.

c. Le détecteur thermométrique.

Il faut qu'il soit sensible jusqu'à 4°K, fiable même sous l'action du rayonnement et si possible bon marché.

Nous avons écarté les thermomètres suivants :

- les résistances au carbone Allen-Bradley, peu sensibles en-dessous de 20°K. De plus, il est difficile de réaliser un bon contact thermique entre une telle résistance et l'échantillon.
- les semiconducteurs, difficiles à étalonner, sensibles au champ magnétique et très sensibles au rayonnement.
- les thermomètres à résistance de platine, bien qu'ils soient très fiables et gardent une bonne sensibilité jusqu'à l'hélium liquide ; ils sont chers et ont un temps de réponse long, incompatible avec la régulation en température. Enfin, le contact thermique échantillon-thermomètre est difficile à réaliser.

Nous avons donc choisi un détecteur thermoélectrique : le couple chromel-constantan ($20 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ à 20°K) lorsqu'on a travaillé à l'hydrogène liquide et le couple chromel-or dopé au fer (0,03 % en fraction atomique) ($15 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ à 4,2°K) lorsqu'on a travaillé à l'hélium liquide.

Le contact thermique de ce couple avec l'échantillon est réalisé par une soudure à l'indium. Il est protégé du rayonnement direct (électrons) par un cache en tantale, d'épaisseur 1 mm. La dérive observée pour une dose de 10^{16} électrons. cm^{-2} reste toujours inférieure à 5 μV .

On l'utilise pour la mesure de température ainsi que pour la régulation : une variation de température de 0,1°K donne une variation de tension de 1,5 μV , facilement détectable au pont et amplifiable.

d. Calcul des éléments du cryostat.

1. A l'état stationnaire, la température de l'échantillon et du porte-échantillon est constante et la puissance dissipée par effet Joule dans la résistance chauffante est intégralement communiquée au liquide réfrigérant. Pour éviter une consommation importante d'hélium, de façon à pouvoir faire une expérience complète (quatre heures) sans transfert, nous nous sommes imposé une puissance de 0,3 W dissipée dans la résistance chauffante pour atteindre 60°K. Cela nécessite 1,7 litres d'hélium liquide.

2. Le support de l'échantillon de masse m doit suivre sans retard appréciable les variations de température du thermocouple pour que les temps de montée en température soient courts. Une vitesse de montée en température de 2°K.s^{-1} impose, avec une puissance de chauffage disponible de 4 W, $m = 10$ g pour un support en cuivre. On verra plus loin que le support en cuivre extra pur est nécessaire pour introduire la conductivité thermique la plus faible possible.

3. La conductivité thermique χ entre le liquide réfrigérant et l'échantillon doit permettre d'évacuer la puissance dissipée vers le liquide réfrigérant (0,3 W à 60°K) : $\chi = 5.10^{-3} \text{ W}^{\circ}\text{K}^{-1}$.

Elle doit être shuntée pendant l'irradiation ou la mesure à 4,2°K. On l'a donc réalisé par un tube d'acier inox (diamètre 10 mm, épaisseur 0,2 mm, hauteur 10 mm) que l'on peut remplir d'hélium liquide.

Le porte-échantillon en cuivre est brasé à son extrémité, de façon à ce que l'échantillon, soudé directement à l'indium sur le cuivre, soit en très bon contact avec le liquide réfrigérant.

Les évaluations que nous venons de faire indiquent l'ordre de grandeur des différents paramètres : le fonctionnement correct à toute température s'obtient en jouant sur le gain de la boucle de régulation.

e. Principe du cryostat.

Une solution simple, pour remplir ou vider l'hélium liquide du tube d'inox, consiste à réaliser un cryostat à tube d'échange tel qu'il est représenté sur la figure 39.

Le tube central d'échange est rempli d'hélium gazeux qui se liquéfie au niveau du vase à hélium. Le fond du tube central, c'est-à-dire le support en

cuivre de l'échantillon est donc en contact direct avec l'hélium. Lors d'une irradiation, la puissance absorbée est évacuée par l'intermédiaire de ce tube. En-dehors de l'irradiation, la température est celle de l'hélium liquide.

Lors d'un recuit, le tube central est pompé, ce qui introduit entre le support de l'échantillon et le liquide réfrigérant la conductivité thermique χ , permettant ainsi de travailler jusqu'à 100°K, sans consommer trop d'hélium.

f. Description du cryostat.

Il est construit autour du tube central. Nous avons calculé le vase à azote (5,6 litres) pour une tenue de 55 heures. L'extérieur du pot n'a pas été doré et les pertes par rayonnement représentent 2,4 W (l'écran à azote est en cuivre) pour 2,8 W de pertes par conduction.

Nous avons calculé le vase à hélium (3,5 litres) pour une tenue de 42 heures. Les pertes par rayonnement représentent 1 % des pertes par conduction (60 mW). Celles-ci sont dûes principalement au tube de remplissage du vase à hélium malgré la récupération des gaz froids.

Nous avons constaté que les pertes calculées ont été surestimées de 20 % (50 h) pour l'hélium et sous-estimées de 10 % pour l'azote (50 h).

Le porte-échantillon est fixé à l'extrémité du tube central ; l'étanchéité est assurée par un joint d'indium.

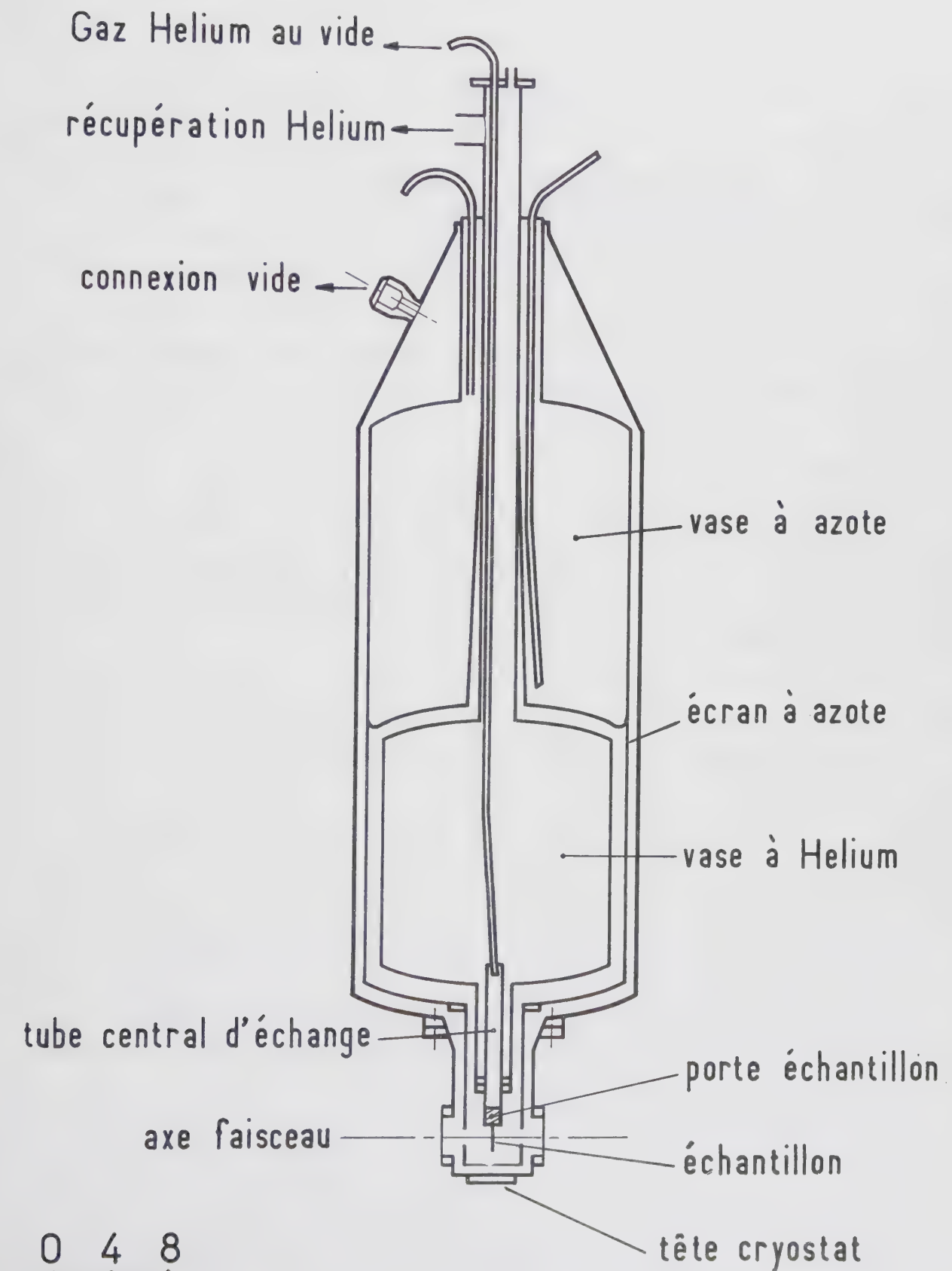
La tête du cryostat comporte 5 fenêtres :

- une fenêtre en kapton (25 μ d'épaisseur) pour l'irradiation diaphragmée par un écran en tantale de façon à irradier seulement la partie utile de l'échantillon ;
- une fenêtre pour l'illumination ;
- une fenêtre pour les connexions des fils de mesure ;
- une fenêtre sur laquelle il y a une jauge de mesure de vide ;
- une fenêtre avec commande de la fermeture des trous d'irradiation et d'illumination du cache à azote de façon à éliminer complètement le rayonnement de la température ordinaire sur l'échantillon.

g. Réalisation de la régulation en température.

La résistance de chauffage soudée (à l'étain) sur le porte-échantillon à une

Fig. 39



Coupe du cryostat

borne reliée électriquement à celui-ci; pour éviter une boucle de masse qui shunte le thermocouple, nous avons réalisé entre les deux un isolement meilleur que $10^{10} \Omega$ par l'utilisation d'un amplificateur à chopper fonctionnement sur accus (Keithley 150 B) et de transformateurs d'isolement.

Le pont est un A.O.I.P. ($1 \mu V$) ; l'amplification de puissance se compose d'un amplificateur continu puis alternatif de 5 W (après choppage).

La résistance de chauffage de 500Ω est du type vitrifié ; elle est recouverte d'une laque au platine puis de cuivre électrolytique de façon à réaliser une faible constante de temps thermique.

h. Les mesures.

Elles sont faites au pont A.O.I.P. (sensibilité $1 \mu V$). Nous avons aussi utilisé lors de recuits isothermes un voltmètre à 5 (+ 1) digits (précision 0,005 %, impédance d'entrée supérieure à $1000 M\Omega$, réjection du mode commun 160 dB). Ce voltmètre (TEKELEC type 315) est suivi d'une imprimante et commandé par une horloge à programme.

ANNEXE 2

DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LIAISON INTERSTITIEL-ATOME D'IMPURETE
DANS LA GUERISON A 65°K

La différence ΔE_B des énergies de liaison interstitiel-atome d'arsenic et interstitiel-atome d'antimoine peut être approchée en valeur inférieure par :

$$\frac{\Delta E_B}{E_B} > \frac{\Delta r}{r}$$

$$\text{puisque : } \frac{\Delta E_B}{E_B} = \left(1 + \frac{r}{\lambda}\right) \frac{\Delta r}{r}$$

(λ : longueur d'écran, r : distance interstitiel-atome d'impureté) car en négligeant les déformations du réseau, l'énergie de liaison interstitiel-atome d'impureté E_B est de type électrostatique (dûe à un potentiel écranté de la forme : $e^{-r/\lambda}/r$).

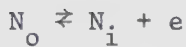
En prenant pour Δr la différence des rayons atomiques de As et Sb ($0,36 \text{ \AA}$) et pour r la moitié de la maille du réseau ($2,8 \text{ \AA}$) : $\frac{\Delta E_B}{E_B} > 13 \%$. Puisque l'on a trouvé expérimentalement que $\Delta E_B < 0,5 \text{ meV}$, on peut donc avoir une énergie de liaison interstitiel-atome d'impureté au maximum de $0,7 \text{ kT}$ à la température de guérison (65°K).

On en conclut que les interstitiels ne sont pratiquement pas liés aux impuretés et donc que celles-ci n'interviennent pas dans la guérison.

ANNEXE 3CALCUL DU PROCESSUS D'EXCITATION ELECTRONIQUEGOUVERNANT LA GUERISON DE L'ETAPE A 65°K

Soient N_i la concentration des défauts ionisés (c'est-à-dire ayant perdu un électron), N la concentration totale des défauts et $N_o = N - N_i$.

On a les réactions :



et la guérison se traduit, en supposant une cinétique du premier ordre, par :

$$\frac{dN}{dt} = K N_i$$

avec $K = \gamma \exp - E_2/kT$ (γ : fréquence de saut dans la guérison d'énergie d'activation E_2).

Si la redistribution des électrons sur les défauts est rapide devant la variation du nombre de défauts, des considérations statistiques montrent que :

$$\frac{N_o}{N_i} = \lambda^{-1} \frac{n}{N_c} \exp E_1/kT$$

où n est la concentration en porteurs ;

N_c la densité d'état dans la bande de conduction ;

E_1 l'énergie d'ionisation du défaut ;

et λ un facteur de dégénérescence.

$$\text{On a : } n = n_o - N + N_i$$

où n_o est la concentration électronique initiale (avant irradiation) et α le

nombre d'électrons piégés par défaut. Alors :

$$\frac{dN}{dt} = -K \frac{N}{1 + \lambda^{-1} N_c^{-1} \left[n_o - (\alpha - 1)N \right] \exp E_1/kT}$$

lorsque presque tous les défauts sont ionisés.

Comme dans nos expériences :

$$n_o = 10^{13} \text{ à } 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\alpha = 2$$

$$N < 0,1 n_o$$

$$E_1 \approx 70 \text{ meV}$$

$$\text{on a : } \left[n_o - (\alpha - 1)N \right] \exp E_1/kT \gg N_c$$

à la température de guérison (sauf pour l'échantillon le moins dopé) de sorte que l'intégration donne :

$$L \frac{N}{N'} + (1 - \alpha) \frac{N - N'}{n_o} = - \frac{K \lambda N_c}{n_o} \exp - E_1/kT$$

(N' : concentration initiale des défauts)

On voit que, au moins au début de la réaction, on a :

$$\frac{\Delta N}{N'} \approx \lambda \gamma \frac{N_c}{n_o} \exp - (E_1 + E_2)/kT$$

(ΔN : concentration des défauts guéris)

et l'énergie d'activation apparente pour la guérison est la somme de l'énergie d'ionisation et de l'énergie d'activation pour la guérison par diffusion du défaut ionisé.

Il est facile de voir que, si une fraction a seulement des défauts est ionisée, ($N_1 = aN$), alors l'énergie d'activation apparente est : $E = E_1 + aE_2$.

Nous avons supposé une guérison du premier ordre ; le calcul est plus compliqué pour une guérison d'ordre quelconque b . Il donne : $E = bE_1 + E_2$.

REFERENCES

- (1) J.H. Cahn, J.Appl.Phys. 30, 1310 (1959).
- (2) F.Seitz, J.S. Koehler, Solid State Physics, ed. F. Seitz, D. Turnhall (Academic Press Inc., New York, 1959), Vol. 2, p. 305.
- (3) W.A. McKinley Jr. et H. Feshbach, Phys.Rev. 74, 1759 (1948).
- (4) R.M. Curr, Proc.Phys.Soc. (London) A 68, 156 (1955).
- (5) A.E. Fein, Phys.Rev. 109, 1076 (1958).
- (6) G.W. Kinchen, R.S. Pease, Repts Progr.Phys. 18, 1 (1955).
- (7) C. Katz, A.S. Penfold, Rev.Modern Phys. 24, 28 (1952).
- (8) R.A. Calcott, J.W. Mac Kay, Phys.Rev. 161, 698 (1967).
- (9) J.E. Whitehouse, Phys.Rev. 143, 520 (1966).
- (10) L.L. Sivo, E.E. Klontz, Phys.Rev. 178, 1264 (1969).
- (11) F.H. Eisen, Phys.Rev. 123, 736 (1961).
- (12) O.S. Oen, Radiation Effects in Semiconductors, ed. F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968).
- (13) R.A. Swalin, J.Phys.Chem.Solids 18, 290 (1961).
- (14) A. Scholz, Phys.Stat.Sol. 3, 42 (1963).
- (15) A. Scholz, A. Seeger, Radiation Damage in Semiconductors, ed. Dunod, Paris (1964), p. 315.
- (16) J.C. Slater, Quantum Theory of Matter, Mc Graw Hill, New York (1951), p.206.
- (17) L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York (1950).
- (18) P.M. Morse, Phys.Rev. 34, 57 (1929).
- (19) A.B. Lidiard, Radiation Damage in Semiconductors, ed. Dunod, Paris (1964), p. 336.
- (20) J.C. Slater, Phys.Rev. 98, 1039 (1955).
- (21) A. Seeger, M.L. Swanson, Lattice Defects in Semiconductors, University of Tokyo Press, ed. Hasiguti (1968), p. 93.
- (22) K.H. Benneman, Phys.Rev. 137, A 1497 (1965).
- (23) K.H. Benneman, Phys.Rev. 133, A 1045 (1964).
- (24) M.P. Singh, J.W. Mac Kay, Phys.Rev. 175, 985 (1968).

- (25) J. Zizine, Effets des Rayonnements sur les Dispositifs à Semiconducteurs, p. A 23 (Journées d'Electronique de Toulouse, 1968).
- (26) J. Peyrelongue, Thèse de 3e Cycle, Université de Paris (1968).
- (27) J.W. Mac Kay, E.E. Klontz, J.Appl.Phys. 30, 1269 (1959).
- (28) J.W. Mac Kay, E.E. Klontz, Symposium on Radiation Damage in Solids, Venise (1962), p. 28.
- (29) J.W. Mac Kay, E.E. Klontz, Radiation Effects in Semiconductors, ed. F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 175.
- (30) F. Mollot, Thèse 3e Cycle, Université de Paris (1970), à paraître.
- (31) E.E. Klontz, J.W. Mac Kay, J.Phys.Soc.Japan 18, III, 216 (1963).
- (32) J. Bourgoïn, F. Mollot, Phys.Lett. 30 A, 264 (1969).
- (33) G.D. Watkins, Radiation Damage in Semiconductors, ed. Dunod, Paris (1964), p. 97.
- (34) H.M. De Angelis, R.E. Penczer, Phys.Rev. 39, 5842 (1968).
- (35) F.H. Eisen, Radiation Damage in Semiconductors, ed. Dunod, Paris (1964), p. 163.
- (36) J.W. Mac Kay, E.E. Klontz, Radiation Damage in Solids, Vol. III, International Atomic Energy Agency, Vienne (1962).
- (37) J. Zizine, Radiation Effects in Semiconductors, ed. F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 186.
- (38) T.R. Waite, Phys.Rev. 107, 463 (1957).
- (39) T.R. Waite, J.Chem.Solids 28, 103 (1958).
- (40) I. Arimura, J.W. Mac Kay, Radiation Effects in Semiconductors, ed. F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 204.
- (41) J. Bourgoïn, H. Rzewuski, Effets des Rayonnements sur les Dispositifs à Semiconducteurs, p. A 24 (Journées d'Electronique de Toulouse, 1968).
- (42) J. Bourgoïn, Thèse de 3e Cycle, Université de Paris (1968).
- (43) J. Bourgoïn, P. Baruch, Radiation Effects in Semiconductors, ed. F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 210.
- (44) R.A. Calcott, J.W. Mac Kay, Radiation Damage in Semiconductors, ed. Dunod, Paris (1964), p. 27.
- (45) S. Ishino, E.W.J. Mitchell, Lattice Defects in Semiconductors, ed. R. Hasiguti, University of Tokyo Press (1968), p. 185.

- (46) A. Hiraki, J.W. Cleland, J.H. Crawford, J.Appl.Phys. 38, 3519 (1967).
- (47) H.H. Woodburg, W.W. Tyler, Phys.Rev. 105, 84 (1957).
- (48) R.N. Hall, J.H. Racette, J.Appl.Phys. 35, 379 (1964).
- (49) R.E. Whan, Phys.Rev. 140, A 690 (1965).
- (50) G.D. Watkins, Effets des Rayonnements sur les Dispositifs à Semiconducteurs, p. A 1 (Journées d'Electronique de Toulouse, 1968).
- (51) H.M. James, K. Lark Horowitz, Z.Physik.Chem. 198, 107 (1951).
- (52) E.I. Blount, Phys.Rev. 113, 995 (1959).
- (53) G.D. Watkins, J.W. Corbett, Phys.Rev. 138, A 543 (1965).
- (54) G.D. Watkins, J.W. Corbett, Phys.Rev. 121, 1001 (1961).
- (55) G.D. Watkins, J.W. Corbett, Phys.Rev. 134, A 1359 (1964).
- (56) R.A. Coulson, M.J. Kearsley, Proc.Roy.Soc. (London) A 241, 433 (1957).
- (57) T. Yamaguchi, Radiation Damage in Semiconductors, ed. Dunod, Paris (1964), p. 323.
- (58) J.W. Mac Kay, E.E. Klontz, Radiation Damage in Semiconductors, ed. Dunod, Paris (1964), p. 11.
- (59) R.E. Whan, Radiation Effects in Semiconductors, ed. F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 195.
- (60) F.L. Vook, H.J. Stein, Radiation Effects in Semiconductors, ed. F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 99.
- (61) R.E. Whan, F.L. Vook, Phys.Rev. 153, 814 (1967).
- (62) J.W. Corbett, G.D. Watkins, Phys.Rev. 138, A 555 (1965).
- (63) G. Bemski, J.Appl.Phys. 30, 1195 (1959).
- (64) W.L. Brown, W.M. Augustyniak, T.R. Waite, J.Appl.Phys. 30, 1258 (1959).
- (65) J. Bourgoin, J. Zizine, S. Squelard, P. Baruch, Radiation Effects, 2, 287 (1970).

